École Doctorale Electronique, Electrotechnique et Automatique

Etude et développement de dispositifs micro- et nanofluidiques à interface polarisable de type silicium/diélectrique/électrolyte

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 30 mars 2012

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université Claude Bernard Lyon I

par

Guillaume Laffite

Composition du jury

Rapporteurs :	François OZANAM, Directeur de recherche au CNRS, Ecole Polytechnique Paris Pierre Temple-Boyer, Directeur de recherche au CNRS, LAAS Toulouse
Examinateurs :	Elisabeth Charlaix, Professeur à l'Université Joseph Fourrier de Grenoble Yong Chen, Directeur de recherche à l'ENS, Paris Rosaria Ferrigno, Professeur à l'Université Lyon 1 Pascal Kleimann, Maître de Conférence à l'Université Lyon 1 (directeur de thèse) Louis Renaud, Maître de Conférence à l'Université Lyon 1 (co-directeur de thèse) Philippe Renaud, Professeur à l'EPFL Lausanne

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon. Je souhaite remercier en premier lieu Guy Hollinger, directeur du laboratoire et Rosaria Ferrigno, responsable de l'équipe "Microfluidique et Microsystèmes", pour m'avoir accueillie durant ces trois années et demie.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à Pierre Temple-Boyer et François Ozanam pour avoir accepté et pris de leur précieux temps pour évaluer ce travail de thèse. Je tiens également à remercier Elisabeth Charlaix, Philippe Renaud et Yong Chen qui m'ont fait l'honneur de leur présence dans le jury de soutenance.

Je voudrais ensuite remercier mon directeur de thèse, Pascal Kleimann, qui est surement la personne qui m'aura le plus marquée durant ces trois années. Décrire en quelques lignes le personnage n'est pas simple. Il faut juste savoir qu'il ne faut pas se faire d'illusion lorsque vous travaillez avec lui, vous ne serez jamais au dessus de lui en tant que chercheur car il sait tout faire... Et il le fera toujours bien avec la plus grande des modesties. Pourtant, sa plus grande des qualités est peut être d'avoir ce don inexpliqué pour vous pousser au meilleur de vous-même sans concessions (et sans jamais céder...). Vous vous rendrez compte au final que vous avez énormément appris à ses cotés car il donne beaucoup de sa personne et de son énergie pour vous transmettre ses connaissances et cette vraie passion qu'il a pour ce métier.

Tout naturellement, je voudrais remercier le compère indissociable de Pascal, mon co-directeur de thèse Louis Renaud. Il a eu ce recul et cette sagesse pour tempérer et équilibrer les fortes têtes dans les moments les plus difficiles du projet. Je salue ton aide très précieuse et ta pédagogie à enseigner la microfluidique mieux que quiconque.

Je voudrais remercier Maga, ma "Shiva-harvardienne" de la rédaction qui m'a grandement aidée à surmonter cette épreuve tout en gardant le sourire quand moi je ne l'avais plus. Maga m'a apportée un éveil spirituel basé sur des messages philosophiques qui ont su révéler mes capacités d'écrivain encore inexplorées. Merci pour ton altruisme et ta générosité à toute épreuve et surtout ne changes pas...

Je tiens ensuite à remercier Maryline Roumanie (M-line) et Xu Zheng (oh !), deux personnes avec qui j'ai appris ce métier au quotidien. Merci de m'avoir supporté... 'Xiè-Xiè'.

J'adresse toutes mes reconnaissances aux personnes qui ont contribuées à l'avancée du projet SYNODOS et avec qui les discussions ont toujours été enrichissantes. Je citerais Marie-Charlotte Audry, Cécile Gourgon, Jumana Boussey,

François Besueille, Corinne Perret, Delphine Constantin, Régis Orobtchouk, Patrick Pittet, Pierre Crémillieu, Radek, Gégé, Sam Benichou, White Snake, David Albertini, Brice Gautier. Je voudrais également remercier l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer un jour au laboratoire durant ces trois années et avec qui j'ai passé de bons moments : Imène, Rabah, Charlie, Kyan, Joshi, Lionel, Mr Morin, Jeff, Anne-laure, Renaud, MPS, Laurent, Philippe, Nico, Mr. Lu, Isabelle, Gaby, Olivier, Lucas, Weija, Reidun, Michel, Yasmina, Vince Gayver, Jihane, Kinvé, Stephane, Rodolphe, Firefox... Nb : Ceux que j'ai surement du oublier pourront venir me réclamer un coup à boire gratos pour me faire pardonner.

Je voudrais particulièrement remercier mes acolytes de galère qui m'ont fait me sentir moins seul pendant cette période... Tout d'abord G2 pour qui j'ai une pensée forte en espérant qu'il puisse très bientôt sortir de là lui aussi (et devenir le nouveau Steve Jobs). Ensuite Miky, pour avoir gardé tes convictions de Nihiliste Ardéchois jusqu'au bout et pour avoir enchanté des gens à travers le monde avec ton blog. Bien sur je n'oublie pas JN avec qui j'ai entretenu une relation tumultueuse, et qui était surement le seul à faire ressortir ma vraie nature de landais dans des moments épiques (Hey tais voir...). Pour finir Bobby, qui est un exemple rare d'une amitié possible entre un Toulousain et un Lyonnais... On restera tous des gars d'Olga...

Il y a également eu des personnes en dehors qui ont contribuées à mon épanouissement personnel et m'ont aidé à garder le sourire quand il le fallait. J'ai une pensée pour Maracon, Sampaï, Femme fatale, Chloé, Eric, Nathan, Popo, Mansour, Pascal, BGi, Audrey, Schumi, Mme Geneviève. Bien sur, je n'oublierais pas mes parents et ma sœur qui supportent mes états d'âmes depuis ci longtemps et m'aident à avancer dans la vie.

Per finire, io ringrazio mine piccolina Elena che ha mostrato a Guglielmo che la vita è bella quando vogliamo l'impossibile ... cheval.

RESUME en français

Ce travail de thèse s'articule autour de deux axes de recherche liés à l'étude et au développement de dispositifs micro- et nanofluidiques à interface polarisable de type SOE (pour *Semiconductor Oxide Electrolyte*).

La première partie du manuscrit est consacrée à la réalisation de membranes en silicium formées d'un réseau périodique de nano-canaux (i.e. de diamètre $\sim 100nm$). La spécificité de nos travaux réside dans l'utilisation d'un procédé de gravure électrochimique du silicium assisté d'un pré-masquage. Les résultats de gravure électrochimique obtenus constituent à ce jour l'état de l'art en terme de formation de réseaux périodiques de pores denses. Ces structures dites submicrométriques sont caractérisés par des densités allant de 1 jusqu'à $8 pores.\mu m^{-2}$ avec des rapports d'aspects supérieurs à 50. A partir de ces réseaux de pores, nous avons optimisé un procédé technologique de gravure de la face arrière du silicium qui nous a permis de réaliser des membranes à hautes densités de nano-canaux sur des surfaces typique de $\sim 0,1mm^2$. Ces structures qui présentent de hautes propriétés de sélectivité, de perméabilité et de surface spécifique, seront tout à fait adaptées à la réalisation de futurs transistors nanofluidiques performants.

La seconde partie du manuscrit traite de l'étude de la modulation du potentiel ζ au niveau d'interfaces SOE polarisées. Cette grandeur qui est reliée par l'intermédiaire de l'équation de Grahame à la densité de contre-ions présents dans la couche diffuse mobile, va notamment influencer les phénomènes de transport sélectifs d'espèces chargées à l'échelle du nano-canal. Dans le cadre de cette thèse, les caractérisations du potentiel ζ de nos interfaces SOE ont été réalisées par une technique de courants d'écoulement et une technique par AFM à sonde colloïdale. Les couches isolantes que nous avons utilisées (silice et alumine), ont été choisies pour garantir une influence négligeable des courants de fuite ($\sim 10 pA.cm^{-2}$) et pour assurer une accumulation maximale de charges ioniques dans le liquide sous l'effet du potentiel appliqué ($> 1 mC.m^{-2}$). Cependant, aucune modulation du potentiel ζ n'a expérimentalement été mesurée quelle que soit la technique sur nos deux types de surfaces. En parallèle, nous avons développé un modèle de description théorique du comportement du potentiel ζ en solution (en fonction du pH, de la force ionique et de la polarisation), qui tient spécifiquement compte du phénomène de régulation de charges présent à la paroi de l'interface solide/liquide. Les résultats de simulations que nous présentons dans cette thèse, mettent clairement en avant le fait que nous devrions mesurer une modulation non négligeable du potentiel ζ dans nos conditions opératoires ($\sim 10mV$). Ce désaccord entre les résultats théoriques et expérimentaux, conduit en fin du manuscrit à une discussion sur le comportement des charges ioniques déplacées du coté du liquide sous l'effet de la polarisation. Nous proposons une interprétation qui implique que la quasi totalité de ces charges ioniques serait directement ad-

sorbée à la paroi de l'interface solide/liquide. Cela aurait pour conséquence de ne pas modifier la densité contre-ionique de charges présente dans la couche diffuse (i.e. pas de modulation du potentiel ζ).

L'ensemble des connaissances acquises durant cette thèse, ouvriront des perspectives sur le développement et la caractérisation de transistors nanofluidiques, en vue de les intégrer dans les futurs laboratoires sur puce.

DISCIPLINE
Micro- et Nanotechnologies

MOTS-CLES
Gravure électrochimique du silicium de type N, dispositifs micro- et nanofluidiques, charge de surface, potentiel ζ, techniques électrocinétiques, interfaces polarisables de type silicium/diélectrique/électrolyte

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE
Institut des Nanotechnologie de Lyon, UMR 5270 CNRS-UCBL, Bâtiment Léon Brillouin, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex France

Study and development of micro- and nanofluidic devices with a silicon/dielectric/electrolyte polarisable interface.

This thesis focuses on two areas of research related to the study and the development of micro- and nanofluidic transistors with SOE interface (for *Oxide Semiconductor Electrolyte*).

The first part of the manuscript deals with the fabrication of silicon membranes characterized by periodic arrays of nano-channels (i.e. diameter close to $\sim 100nm$). For that, we used a specific electrochemical etching of silicon process supported by a pre-masking. The arrays of pores obtained during this work are up to date at the state of the art for this technique in terms of pore density. These so-called sub-micrometric structures are characterized by densities from 1 to $8 pores.\mu m^{-2}$ with aspect ratio greater than 50. Then, a technological etching process of the silicon substrate's back-side has been optimized to produce high density nano-channels membranes with typical surfaces about $0,1mm^2$. These structures characterized by good properties in terms of selectivity, permeability and specific area will be fully adapted to the fabrication of the future nanofluidic transistors.

The second part of the manuscript reports the study of the ζ-potential behavior in SOE polarisable interfaces. This parameter which is correlated by Grahame equation to the counter-ionic density present in the diffuse mobile layer, can directly influence the selective transport phenomena of charged species at the nano-channel scale. During this thesis, ζ potential characterization of SOE interfaces has been achieved by streaming current technique and colloidal probe AFM technique. Alumina and silica insulating layers have been specifically chosen to ensure a negligible influence of leakage currents ($\sim 10 pA.cm^{-2}$) and a maximum charge density attracted or repelled in the liquid under gate voltage ($> 1mC.m^{-2}$). However, no variation of ζ potential has been observed with none of the techniques, on both materials. In parallel, we developed a theoretical model to describe ζ potential behavior in solution (vs. pH, ionic strength and polarization), which takes into account the charge regulation phenomenon close to the solid/liquid interface. Results of simulation clearly emphase that we should observe a non negligible variation of ζ potential in our experimental conditions ($\sim 10mV$). Therefore, one can wonder about the behavior of ionic charges transfer in the electrolyte under polarization. We propose an explanation that implies only charge adsorption close to the solid/liquid wall, which leads to any modification of the counter-ionic density in the diffuse layer (i.e. no modulation of ζ potential).

All the results presented in this thesis, will open perspectives on development and characterization of nanofluidic transistors, in order to integrate them into future lab on chip.

Table des matières

Introduction générale

Partie I Réalisation de membranes polarisables par gravure électrochimique du silicium

Chapitre 1
Des membranes aléatoires aux réseaux ordonnés

1.1 Généralités sur la filtration membranaire 11
1.1.1 Classifications des membranes et utilisations 11
1.1.2 Types et géométries de membranes 12
1.1.3 Choix des matériaux membranaires 13
1.2 Membranes et sciences séparatives 15
1.2.1 Historique sur l'utilisation de membranes en sciences séparatives 15
1.2.2 Intérêt du développement de structures ordonnées . . . 17
1.2.3 Recherche de performance dans les membranes structurées 18
1.3 Membranes polarisables et silicium 22
1.3.1 Nouveaux enjeux autour des membranes polarisables . 22
1.3.2 Quelle architecture de membrane idéale ? 23

1.3.3 Avantages liés à l'utilisation du silicium 25
1.3.4 Techniques de structuration de membranes en silicium 26
1.4 Bilan 29
Bibliographie 31

Chapitre 2
Du silicium poreux au procédé LEE

2.1 Généralités sur la porosification du silicium de type N 37
2.1.1 Introduction 37
2.1.2 Notion de barrière Schottky à l'interface silicium/acide fluorhydrique 38
2.1.3 Comportement de l'interface sous polarisation 39
2.2 Mécanismes de formation de pores dans le silicium de type N 41
2.2.1 Description des mécanismes de dissolution du silicium 41
2.2.2 Dopage, cristallographie et conséquence sur la morphologie des pores 43
2.2.3 Description des différents régimes de gravure 44
2.3 Procédé LEE : Principe et état de l'art 47
2.3.1 Introduction 47
2.3.2 Initiation de la gravure : Approche masquée et non masquée 48
2.3.3 Etape de gravure : Maintenir un régime de formation autorégulée 49
2.3.4 Procédé LEE : Possibilités et usages 50
2.3.5 Etat de l'art sur la fabrication de structures sub-micrométriques 52
2.4 Verrous et perspectives 54
Bibliographie 56

Chapitre 3
Formation de réseaux de pores sub-micrométriques

3.1 Matériels, méthodes et résultats de gravure 62
3.1.1 Lithographie et préparation des échantillons 62
3.1.2 Description du banc d'anodisation 64

3.1.3 Mode opératoire et protocole de gravure 66
3.1.4 Résultats de formation de structures sub-micrométriques 66
3.2 Etude expérimentale du rôle des différents paramètres de gravure 69
3.2.1 Courants de gravure et électropolissage à la pointe . . 69
3.2.2 Rôle de l'illumination 71
3.2.3 Rôle de la composition de l'électrolyte 73
3.2.4 Rôle de la tension 75
3.3 Etude spécifique de la résistivité du silicium 78
3.3.1 Conséquence sur les diamètres des pores 78
3.3.2 Améliorer la qualité des structures à partir du modèle SCR 79
3.3.3 Courants de claquage et résistivités 83
3.4 Techniques de gravure alternatives 87
3.4.1 Mode de gravure par claquage 87
3.4.2 Mode de gravure à petit courant 87
3.5 Conclusion et perspectives 90
Bibliographie 92

Chapitre 4
Technologie de fabrication de membranes en silicium

4.1 Technologies et verrous autour de l'ouverture des réseaux de pores 95
4.1.1 Description du procédé de fabrication des membranes par gravure chimique 95
4.1.2 Etape d'oxydation thermique des pores 96
4.1.3 Cellule de gravure et masquage additionnel 98
4.1.4 Contraintes imposées au matériau masquant 98
4.1.5 Solution apportée par le carbone amorphe hydrogéné . 99
4.1.6 Instabilité de la gravure KOH proche du réseau de pores 102
4.2 Optimiser l'étape de libération des structures 104
4.2.1 Etape additionnelle de gravure plasma 104
4.2.2 Préparation des échantillons 104
4.2.3 Résultats 104
4.2.4 Inverser les étapes de gravure EE et KOH ? 105

4.2.5 Gravure KOH et contrôle électrique 107
4.2.6 Bilan 108
4.3 Vers les futures membranes polarisables 110
4.4 Conclusion et perspectives 112
Bibliographie 113

Partie II Caractérisations et modélisations des interfaces polarisables de type silicium/diélectrique/électrolyte

Chapitre 5
De la charge de surface au transistor fluidique

5.1 Charge de surface et nanofluidique 119
5.1.1 Modèle de répartition de triple couche à l'interface solide/liquide 119
5.1.2 Formalisme de Poisson-Boltzmann 121
5.1.3 Répartition du potentiel dans des micro- et dans des nano-canaux 123
5.1.4 Nanofluidique et sélectivité de charge 125
5.1.5 Conséquence de la sélectivité de charge sur le transport ionique 126
5.2 Moduler le potentiel ζ : Enjeux, applications et verrous 130
5.2.1 Intérêt de moduler le potentiel ζ et conséquences . . . 130
5.2.2 Contrôle électrostatique d'une interface SOE : Concepts théoriques 134
5.2.3 Du transistor MOS-FET au transistor SOE-FET . . . 136
5.2.4 Description de quelques applications existantes et perspectives 137

5.3 Description des techniques de caractérisation de la modulation du potentiel ζ 139
5.3.1 Mesures de conductances dans un nano-canal 139
5.3.2 Mesures électrocinétiques sous flux électro-osmotique . 142
5.3.3 Mesures par AFM à sonde colloïdale 143
5.3.4 Alternatives par techniques électrocinétiques sous flux hydrodynamique 145
5.4 Bilan, stratégies et perspectives 149
Bibliographie 152

Chapitre 6
Etude du potentiel ζ par technique de courants d'écoulement

6.1 Banc de caractérisations électrocinétiques par techniques de courants d'écoulement 159
6.1.1 Description du banc expérimental 159
6.1.2 Mesure du potentiel ζ sur capillaires de silice : Calibration du banc 160
6.2 Caractérisation de la réactivité d'une surface via le modèle théorique SBM 163
6.2.1 Introduction au modèle théorique SBM 163
6.2.2 Modélisation du potentiel ζ de la silice à travers le modèle $2-pK$ 164
6.2.3 Détermination des paramètres Γ^0, pK_1 et pK_2 par la mesure de la variation du potentiel ζ en fonction du pH. 166
6.2.4 Discussion et validation du modèle 168
6.3 Détermination du potentiel ζ d'interfaces SOE à partir de micro-canaux planaires 170
6.3.1 Problématiques autour du choix des matériaux isolants 170
6.3.2 Technologie de fabrication de micro-canaux planaires . 171
6.3.3 Circuit équivalent électrique 172
6.3.4 Optimisation de la mesure des courants d'écoulement dans les micro-canaux 173
6.3.5 Mesure effective et absolue du potentiel ζ dans les micro-canaux 177

6.4 Conclusion 181
Bibliographie 182

Chapitre 7
Comportement du potentiel ζ d'une interface SOE polarisée

7.1 Description et caractérisations d'interfaces SOE sous polarisation 187
7.1.1 Modélisation électrique d'une interface SOE 187
7.1.2 Description de la cellule de caractérisation électrochimique 190
7.1.3 Validation du modèle capacitif par mesures de charge . 191
7.1.4 Résistances de transfert et notion de courants de fuite 193
7.1.5 Caractérisations électriques de couches isolantes 195
7.1.6 Comportement théorique du potentiel ζ sous polarisation 197
7.2 Développement d'un transistor fluidique à interface SOE . . . 200
7.2.1 Technologie de fabrication des transistors 200
7.2.2 Description du système de caractérisation externe . . . 201
7.2.3 Validation du circuit de mesure de courants d'écoulement 202
7.2.4 Validation du circuit de polarisation de la couche active 204
7.3 Mesures expérimentales du comportement du potentiel ζ sous polarisation 207
7.3.1 Mesures de courants d'écoulement sous polarisation des transistors 207
7.3.2 Confrontation avec les mesures réalisées par AFM à sonde colloïdale 210
7.3.3 Discussion et interprétation des résultats 212
7.4 Conclusion 215
Bibliographie 217

Conclusions

Annexe A
Description des procédés de lithographie

A.1 Le Nano-imprint 224

A.2 La Lithographie holographique 225
Bibliographie 227

Annexe B
Comportement du potentiel ζ d'une interface de type silicium/silice/électrolyte

B.1 Description du modèle complet 230
B.2 Code Matlab® de résolution numérique de la modulation $\Delta\zeta$. 231

Introduction générale

La nanofluidique est une discipline scientifique jeune, ambitieuse, et située à l'interface de la microfluidique, de l'électrochimie et des nanotechnologies. Elle peut être définie comme l'étude du comportement d'un fluide dans un canal de dimension nanométrique (typiquement $< 100nm$). Cette thématique de recherche s'inscrit pleinement dans le domaine des sciences séparatives, dont le leitmotiv principal vise à manipuler, traiter ou encore séparer des entités biologiques et/ou chimiques. D'un point de vue historique, les travaux tournés vers les sciences séparatives ont pris une importance exponentielle durant les vingt dernières années, notamment avec l'avènement du concept de dispositifs d'analyse complexe de type "lab on chip". La fonction principale de tels systèmes consistera à reproduire des opérations effectuées dans un laboratoire analytique conventionnel sur une simple puce de dimension centimétrique.

A l'échelle nanométrique, les phénomènes de surfaces deviennent prépondérants et peuvent considérablement modifier les propriétés d'écoulement d'un liquide (la vitesse en particulier), ou directement influencer la faculté des espèces biologiques et/ou chimiques à traverser un nano-canal (transport sélectif). Depuis quelques temps, un intérêt croissant est porté à l'influence de la charge de surface présente à la paroi d'une interface solide/liquide dans les propriétés de transports sélectifs. Comme nous le détaillerons plus précisément dans le manuscrit, cette charge de surface est issue de processus de réactions acido-basiques et d'adsorption d'ions de la dernière couche atomique du matériau constituant le canal. De plus, elle est à l'origine de la présence d'une couche contre-ionique dans le liquide sur une longueur typique, la longueur de Debye. Cette couche diffuse mobile effective jusqu'à $100nm$ (sous certaines conditions de pH et de force ionique), va perturber de manière significative le passage des espèces chargées à analyser. On associe en général cette couche diffuse à une grandeur caractéristique qui intervient dans les équations de transport issues du formalisme de Navier-Stockes : le potentiel ζ.

Une application très ambitieuse, qui se calque sur un composant issue de la microélectronique, concerne le développement de transistors nanofluidiques. Le principe d'un tel dispositif consiste à moduler de manière électrostatique (i.e. via une polarisation externe) le potentiel ζ à la paroi d'un canal polarisable.

La finalité des transistors fluidiques revient en autres à améliorer et à contrôler les capacités de transport sélectif d'entités chargées, à analyser ou à trier. Ce concept de dispositif présenterait l'avantage d'envisager des applications potentielles à l'échelle du micro-canal et celle du nano-canal. Cela pourrait offrir ainsi aux futurs "lab on chip", un degré d'évolution supplémentaire quand à leur efficacité de fonctionnement.

Actuellement, cette thématique sur les transistors nanofluidiques se limite encore trop souvent à l'étude de simples démonstrateurs à l'échelle du nano-canal unique, dont les volumes étudiés sont insuffisants pour être "viable" dans des dispositifs de types "lab on chip". De plus, la modulation du potentiel ζ au niveau d'une interface de type SOE (pour *Silicon Oxide Electrolyte*) sous polarisation n'a pas été pleinement démontrée. A ce jour, seules des techniques de caractérisations indirectes qui nécessitent d'appliquer des champs électriques transverses (mesure de mobilité électro-osmotique dans des micro-canaux, mesure de conductance dans des nano-canaux) ont expérimentalement mis en évidence une modulation électrostatique du potentiel ζ. Cependant, les résultats qui sont présentés dans la littérature omettent trop souvent deux problématiques majeures qui peuvent conduire à des interprétations discutables. La première est liée à l'influence de ces champs transverses sur la mesure unique des ions présents dans la couche contre-ionique diffuse. La seconde est liée à une sous estimation de l'influence des courants de fuite à travers la couche oxydée polarisée.

Ce travail de thèse s'inscrit autour de ces deux axes de recherches qui sont pleinement étudiés par la communauté scientifique. Le premier concerne le développement de futurs transistors nanofluidiques originaux dont l'architecture sera composée d'une membrane en silicium formée d'un réseau périodique de nano-canaux. Le second axe quant à lui, s'intéresse à l'étude du comportement du potentiel ζ au niveau d'interfaces SOE polarisées.

L'idée innovante de traiter en parallèle ces deux thématiques a été proposée pour regrouper deux champs d'expertises qui sont développées depuis plusieurs années à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL). D'un côté, le laboratoire bénéficiait d'un fort savoir-faire concernant la fabrication de réseaux périodiques de pores en silicium par l'intermédiaire d'un procédé de gravure électrochimique du silicium de type N. Ce procédé qui fait appel à des mécanismes de porosification du silicium assistés d'un pré-masquage est encore connu sous l'acronyme de LEE (pour *Lithography and Electrochemical Etching*). D'un autre côté, l'équipe de recherche *Microfluidique et Microsystèmes* de l'INL qui m'a accueilli pour ce travail de Doctorat, s'est spécialisée dans la caractérisation du potentiel ζ de micro-canaux par une technique électrocinétique, appelée "courants d'écoulement". Il est important de noter que cette thèse s'inscrit dans un projet plus global (ANR SYNODOS) qui a donné lieu à des collaborations avec des labo-

ratoires extérieurs bénéficiant d'une expertise complémentaire. Tout d'abord le LTM (*Laboratoires des technologies de la microélectronique*), qui a réalisé une grande partie des masques lithographiés utilisés pour la gravure des réseaux de pores. Ensuite, le LPMCN (*Laboratoire de Physique de la matière condensée et nanostructures*), qui nous a permis d'utiliser une seconde technique de caractérisation originale du potentiel ζ par AFM (pour *Atomic force microscopy*) à sonde colloïdale. Et pour finir, l'ISA (*Institut des Sciences Analytiques*) qui nous a apporté son savoir-faire en chimie des surfaces.

Afin de présenter au mieux les deux axes de recherches qui ont dicté ces trois années de doctorat, ce manuscrit a volontairement été séparé en deux parties qui peuvent être traitées de manière relativement indépendante. Pour chacune d'entres elles, nous situerons tout d'abord le contexte dans lequel ont été effectués nos travaux afin de positionner les résultats que nous présenterons ici.

Partie 1 : Réalisation de membranes polarisables par gravure électrochimique du silicium

La première partie du manuscrit est composée de 4 chapitres qui sont consacrés à la formation de réseaux de membranes polarisables en silicium structurées par l'intermédiaire du procédé LEE.

Le Chapitre 1 décrit au travers d'une vision très globale, les différents types de membranes artificielles que l'on peut rencontrer dans les domaines liés aux opérations de filtration (textile, traitement de l'eau...). Nous verrons que les techniques de structuration actuelles des membranes présentent de nombreux intérêts dans les thématiques très ciblées des sciences séparatives, et notamment dans le développement de transistors nanofluidiques performants. Nous montrerons pour finir, les avantages qui sont offerts par l'utilisation du procédé LEE dans la formation de membranes structurées denses en silicium par rapport à d'autres techniques courantes (gravure plasma par exemple).

Le Chapitre 2 initie le lecteur à la gravure électrochimique du silicium de type N. Il a pour but d'introduire le procédé LEE qui constitue une branche spécifique de ce vaste champ d'étude. Nous situerons en particulier l'état de l'art actuel en termes de formation de réseaux périodiques de pores denses et les limites qui y sont associées. Nous nous focaliserons ainsi sur les pistes à envisager pour réussir à fabriquer des réseaux de pores dits sub-micrométriques, c'est-à-dire caractérisés par une densité de pores supérieure à $1 pore.\mu m^{-2}$.

Le Chapitre 3 illustre l'ensemble des résultats de formation de réseaux de pores sub-micrométriques que nous avons obtenus dans le cadre de cette thèse.

Nous porterons une attention particulière à décrire de manière complète le rôle de chaque paramètre de gravure dans les mécanismes de dissolution stable du silicium. Les structures que nous présenterons ici vont être caractérisées par des densités de pores allant de $1 pore.\mu m^{-2}$ jusqu'à $8 pores.\mu m^{-2}$ et constituent à ce jour l'état de l'art de ce procédé particulier.

Le Chapitre 4 qui est essentiellement technologique, décrit un procédé de fabrication de membranes nanofluidiques à partir des réseaux de pores préalablement formés via le procédé LEE. Nous décrirons plus particulièrement les différentes étapes d'ouverture des structures périodiques à partir d'une gravure chimique anisotrope de type KOH (*Hydroxyde de Potassium*). Nous discuterons en perspectives de ce chapitre, des futurs travaux qui pourraient être envisagés pour améliorer les rendements de fabrication des membranes nanofluidiques denses qui sont relativement fragiles mécaniquement.

Partie 2 : Caractérisations et modélisations des interfaces polarisables de type silicium/diélectrique/électrolyte.

La seconde partie de cette thèse est composée de 3 chapitres qui traitent de l'étude théorique et expérimentale de la modulation du potentiel ζ dans des interfaces qualifiées de SOE (pour *Semiconductor Oxide Electrolyte*).

Le Chapitre 5 dresse un panorama sur les phénomènes d'interfaces à la paroi solide/liquide, et plus particulièrement sur les conséquences de la présence d'une charge de surface au niveau de la répartition ionique dans les micro- et nanocanaux. Nous introduirons le concept de transistor fluidique qui a pour vocation de moduler le potentiel ζ au niveau d'interfaces polarisables de type SOE et MOE (pour *Metal Oxide Electrolyte*). A travers un état de l'art des différents travaux proposés dans la littérature, nous verrons que les techniques de caractérisation que nous proposons d'utiliser dans ce manuscrit (courant d'écoulement, AFM à sonde colloïdale), pourraient apporter des informations complémentaires dans l'étude de la modulation du potentiel ζ.

Le Chapitre 6 est centré sur l'étude du comportement du potentiel ζ d'interfaces SOE à couches isolantes de différentes natures en solution (silice et alumine en particulier). Nous décrirons dans les détails la technique de courants d'écoulement que nous avons utilisée pour caractériser le potentiel ζ de micro-canaux planaires à interfaces SOE. En parallèle, nous nous intéresserons à modéliser la charge de surface à l'interface solide/liquide à travers l'utilisation du modèle théorique SBM (*Site Binding model*) qui sera affiné et discuté à partir de nos résultats expérimentaux.

Pour finir, le Chapitre 7 est consacré à l'étude du comportement du potentiel

ζ d'interfaces SOE en fonction d'une polarisation extérieure appliquée sur le silicium. Dans un premier temps, nous caractériserons électriquement différentes couches isolantes polarisées en termes de charges déplacées et de courants de fuites. Ces résultats seront ensuite injectés au modèle développé dans le Chapitre 6 afin de remonter aux variations théoriques du potentiel ζ sous polarisation. Par la suite, une grande partie de ce chapitre sera dédiée au développement technologique d'un transistor fluidique à interface SOE qui sera caractérisé par des techniques de courants d'écoulement. Les résultats de modulation seront en parallèles étudiés par AFM à sonde colloïdale et comparés avec les résultats prévus par la théorie. Nous discuterons enfin des perspectives de ces travaux de thèse, qui devraient apporter une compréhension supplémentaire dans l'étude du comportement des charges ioniques aux interfaces polarisables.

Première partie

Réalisation de membranes polarisables par gravure électrochimique du silicium

Chapitre 1

Des membranes aléatoires aux réseaux ordonnés

Introduction

Les membranes artificielles ont historiquement été synthétisées pour développer des applications liées à la filtration d'entités biologiques. Les performances de ces membranes n'ont cessé d'évoluer avec le développement de techniques de fabrication à des échelles toujours plus petites. Il est à ce jour possible de fabriquer des architectures de membranes très variées et pouvant filtrer des objets de dimensions nanométriques. Depuis peu, les travaux de recherches se tournent vers des fonctions plus spécifiques pour les membranes artificielles. Notamment, l'interaction active ou passive d'un système extérieur avec une solution biologique et/ou ionique traversant la membrane.

La première partie de ce chapitre, est une introduction très générale et non exhaustive sur les différents types de membranes artificielles que l'on peut rencontrer. Nous allons ici initier le lecteur à des notions élémentaires comme la sélectivité, la perméabilité, le choix des matériaux composant une membrane et les types de géométries existantes. Nous verrons que les membranes artificielles peuvent être utilisées dans des domaines très variées avec des finalités très spécifiques (textile, traitement des eaux...).

La deuxième partie va s'intéresser plus particulièrement aux membranes artificielles utilisées en sciences séparatives. Par "sciences séparatives", nous sous-entendons tout ce qui concerne les opérations de filtration d'entités biologiques et chimiques. Nous décrirons l'évolution des techniques de gravure qui ont permis d'optimiser considérablement les performances des membranes artificielles en termes de sélectivité et de perméabilité.

La troisième et dernière partie va se focaliser sur les nouveaux enjeux autour des membranes polarisables. Nous détaillerons des applications innovantes qu'elles pourraient apporter dans des systèmes de type "laboratoire sur puce", par exemple. Notamment, le contrôle électrostatique des charges et la transduction de signaux biologiques sont actuellement deux thématiques très étudiées. Nous verrons quel type de structure est aujourd'hui recherché pour ces applications. Nous verrons que le silicium est un matériau envisageable, car il bénéficie de plusieurs possibilités technologiques de structuration. A travers une étude comparative des différentes techniques de gravure, nous montrerons que l'anodisation électrochimique assistée par un pré-masquage (procédé LEE) est la plus apte pour fabriquer des membranes en silicium performantes.

1.1 Généralités sur la filtration membranaire

1.1.1 Classifications des membranes et utilisations

Une membrane peut se définir de manière simple comme une barrière physico-chimique qui autorise ou interdit le passage d'espèces entre deux milieux liquides qu'elle sépare[1]. On parle de membrane semi-perméable quand elle permet la rétention de certains solutés ou de particules contenues dans un solvant. Une membrane sera caractérisée par sa porosité qui va être définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice[1]. L'interstice entre ces constituants solides est appelé pore.

Les membranes s'utilisent dans des domaines d'application très variés (usines de filtration, textiles, analyses médicales...). Pour formaliser les performances intrinsèques des différents types de membranes suivant leur rôle et leurs propriétés, deux paramètres caractéristiques sont utilisés :

- La sélectivité : Ce terme englobe la capacité à filtrer une entité de dimension spécifique par rapport à la taille des pores qui composent la membrane semi-perméable[2]. Cette grandeur se calcule de différentes façons en fonction de l'échelle des dimensions des pores. Dans le cadre des thématiques de recherche en sciences séparatives, la gamme de diamètres des pores dépend de la dimension de l'espèce biologique et/ou ionique à filtrer (de $\sim 10\,nm$ à $\sim 1\,\mu m$).
- La perméabilité : Cette grandeur inclue différentes propriétés de la membrane comme la géométrie, la densité de pores ainsi que son épaisseur. On parle également de perméation d'une membrane qui s'exprime comme le débit de flux traversé par unité de surface. Elle donne généralement une indication sur la résistance mécanique et la productivité d'une membrane[3].

Le Tableau 1.1 est une classification des différents types de membranes qu'il est possible d'utiliser selon l'échelle de filtration recherchée. En général, l'épaisseur de la couche sélective de la membrane est ajustée avec la dimension des pores afin de garantir un ratio équilibré entre sélectivité et perméabilité. Nous aborderons ces notions plus en détail dans la Section 1.2.3.

A titre d'exemple, on peut voir qu'une membrane de microfiltration possède une couche sélective d'épaisseur comprise entre 1 et $100\,\mu m$ (information sur la perméabilité) et s'utilise pour la filtration de globules rouges (information sur la sélectivité). Une membrane de nanofiltration possède une couche sélective d'épaisseur comprise entre 10 et $100\,nm$ et s'utilise pour la filtration de molécules biologiques.

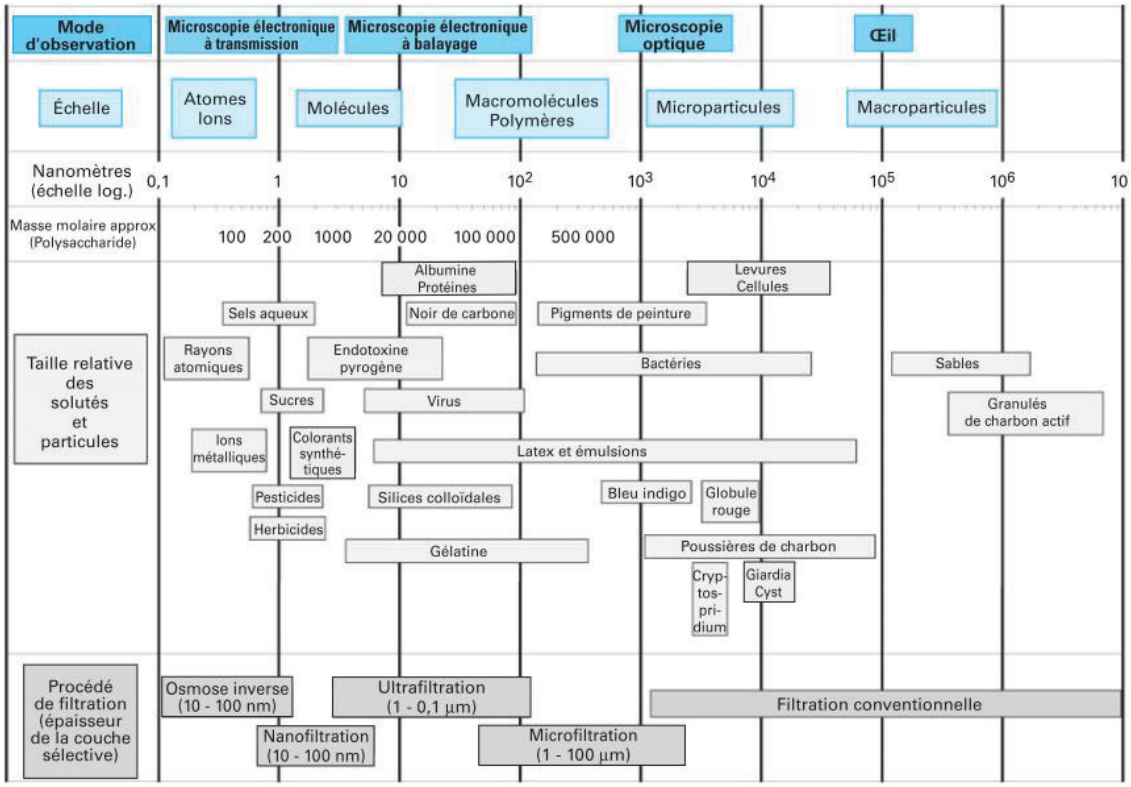


TABLEAU 1.1 – Positionnement des opérations de filtration par membranes relativement à la taille des pores et des composés retenus. Selon[2].

Pour être fonctionnelle et efficace, une membrane doit associer de hautes qualités de filtration (sélectivité) couplées à une haute perméabilité. Elle doit également résister à l'environnement dans lequel elle sera intégrée (attaque chimique, thermique et/ou mécanique).

1.1.2 Types et géométries de membranes

De manière générale, une membrane peut être composée d'une seule ou de plusieurs couches poreuses. L'épaisseur de plus faible porosité d'une membrane sera appelée couche sélective car elle fixera la taille des espèces à filtrer. A ce jour, il existe trois types d'architecture de membranes[2] :

- Les membranes symétriques qui sont composées du même matériau et de porosité uniforme dans toute la profondeur. La couche sélective est alors constituée de la membrane dans son ensemble. La totalité des architectures de membranes que nous présenterons dans ce travail de thèse seront classées comme symétriques et poreuses.
- Les membranes asymétriques qui ont une porosité variable dans l'épaisseur (voir Figure 1.1). Les sous-couches poreuses additionnelles permettent

d'assurer uniquement une haute résistance mécanique de la couche sélective (qui est en général très fine). La capacité de sélectivité et de perméabilité de ces membranes est totalement dépendante de la géométrie de la couche sélective.

- Les membranes composites, qui sont constituées d'un assemblage de plusieurs matériaux de porosités différentes. Ces membranes sont apparues pour augmenter la perméabilité de la couche active par l'ajout de matériaux de sous-couches plus résistants mécaniquement que dans les membranes asymétriques.

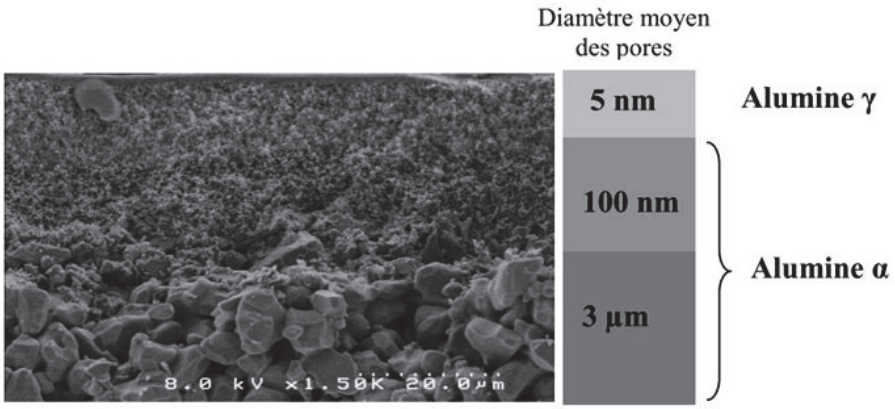


FIGURE 1.1 – Vue en coupe d'un support poreux commercial (Inocermic) d'une structure asymétrique caractérisée par une porosité variable. Selon[2].

1.1.3 Choix des matériaux membranaires

Le choix du ou des matériaux dépend du type d'utilisation recherchée (filtration d'espèces biologiques, fabrication de textiles, purification de l'eau de mer ...). L'approche financière est également importante car le coût de fabrication est très disparate selon le type de matériau à porosifier[2].

Membranes organiques

La majorité des membranes utilisées sur le marché sont d'origine organique. Leur mise en œuvre est aisée dans une large gamme de taille de pores. Dans les applications tournées sur le textile, on utilise des membranes polymères de type Polyéthylène, polypropylène ou polytétrafluoroéthylène, réalisées par technique d'étirage[2].

A titre d'exemple, l'étirage de polymère est utilisé pour fabriquer les sous couches qui composent les produits de chez Gore-TEX®. Sous le slogan publicitaire qui stipule que ces vêtements "... *Vous garde au frais et à l'aise en toute oc-*

casion ...” se cache en réalité une membrane polymère microfiltrante qui bloque l'eau sous forme de gouttes tout en laissant passer la vapeur (voir Figure 1.2)[4]. On pourrait citer d'autres techniques de fabrication de membranes organiques comme la polymérisation interfaciale[2] qui va faire appel à des procédés plus chimiques ou la technique de perforation radiochimique, historiquement utilisée en sciences séparatives, que nous aborderons dans la section suivante.

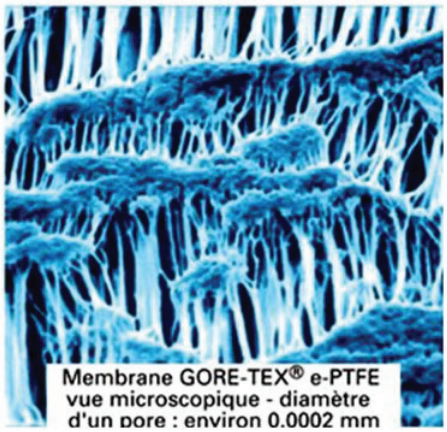


FIGURE 1.2 – Exemple d'une membrane symétrique organique réalisée par étirage et utilisée dans les textiles. Selon[4].

Membranes minérales

Le choix des matériaux et procédés de fabrication de membranes minérales est large et varié et sera décrit ici de manière synthétique. Même si une grande majorité est fabriquée dans des matériaux céramiques, on peut trouver également du carbone, des métaux ou du verre qui sont en général classifiés dans les membranes composites de par la présence d'une couche support[2]. Les techniques d'anodisation électrochimique, que nous aborderons en détails dans les Chapitres 2 et 3, sont très utilisées pour porosifier des matériaux semiconducteurs (silicium, germanium...), ou de l'aluminium par exemple[5].

1.2 Membranes et sciences séparatives

1.2.1 Historique sur l'utilisation de membranes en sciences séparatives

Le champ d'étude autour des membranes artificielles utilisées en sciences séparatives a pris naissance à partir des premiers travaux sur la filtration "d'objets biologiques" dans les années 1900[6]. A cette époque, aucun procédé technologique ne permettait de fabriquer des membranes artificielles avec des pores de dimensions micrométriques (ordre de grandeur des cellules biologiques). Les pionniers furent l'équipe de Feischer et col. qui firent la première page de la revue Science en 1964[7] et 1965[8] pour avoir fabriqué une membrane organique percée de pores de $5\,\mu m$ de diamètre par des techniques de perforation radiochimique. Sur la couverture de la revue de 1965 (voir Figure 1.3), des cellules cancéreuses (en noir sur l'image), ont été colorées pour mettre en avant la capacité de filtration biologique de ces membranes.

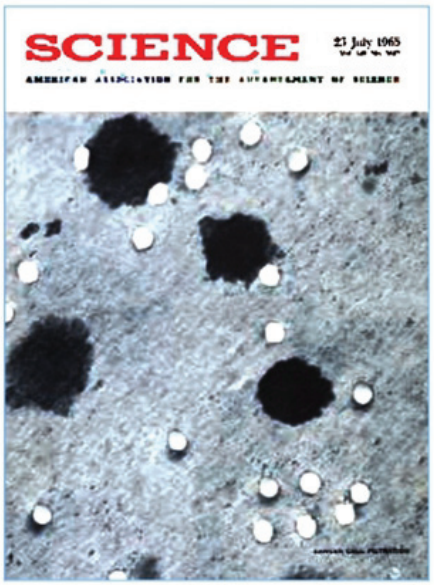


FIGURE 1.3 – Couverture de la revue Science de 1965 qui montre la première membrane de microfiltration en polymère percée de pores de $5\mu m$ de diamètre (en blanc sur l'image). Selon[8].

Perforation radiochimique

Le principe de la perforation radiochimique repose sur l'utilisation d'un faisceau d'ions lourds chargés qui vient irradier la membrane polymère à perforer (polycarbonate ou polyester linéaire), afin de provoquer des ruptures de chaines dans le matériaux en le traversant entièrement[2]. Dans un deuxième temps, la

membrane est passée dans un révélateur chimique afin de dissoudre les zones irradiées et libérer les pores. Le faisceau d'ions utilisé pour la fabrication de la membrane sur la Figure 1.3 provenait de résidus fragmentaires de fission d'atomes d'uranium 235 bombardés par une source à neutrons[9].

Depuis ces premiers travaux, cette technique a évolué en passant du bombardement de noyaux lourds radioactifs à des faisceaux d'ions plus directifs et plus énergétiques[10]. On peut également voir sur la Figure 1.4, que le choix du matériau polymère utilisé va influencer la géométrie et l'aspect final des membranes obtenues. En 1997, Jirage et col.[11] ajoutèrent une étape de dépôt catalytique d'or à ce type de membranes, ce qui permit de réduire considérablement les diamètres de pores (de l'ordre du nanomètre). Ils réussirent à montrer que ces membranes permettaient de séparer avec succès des molécules de masse moléculaire différentes comme la Pyridine et la Quinine avec une sélectivité jamais atteinte jusqu'alors.

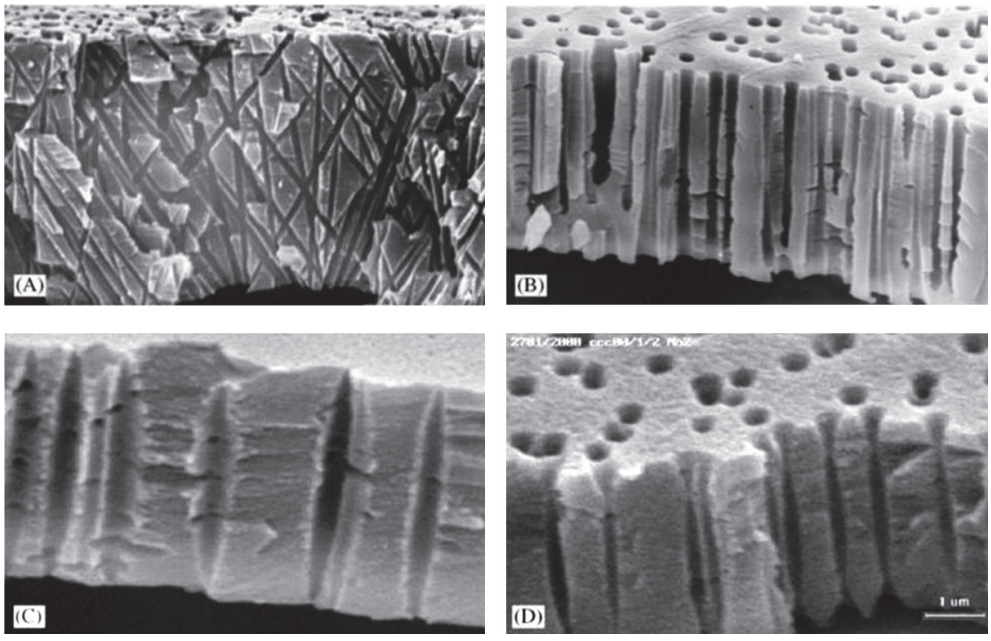


FIGURE 1.4 – Vue en coupe de membranes poreuses polymères utilisant différentes méthodes d'irradiations et de traitement chimique. A) Vue en coupe d'une membrane en polycarbonate avec des pores non parallèles mais cylindriques. B) Membrane en Polypropylène avec des pores légèrement coniques. C) Membrane en Polyethylène terephtalate avec des pores en forme de "cigares". D) Membrane en Polyethylène terephtalate avec des pores en forme de "nœud papillon". Selon[10].

A une échelle industrielle, ces membranes perforées en polymère sont exploitées dans les systèmes de purification de l'eau et dans les reins artificiels pour

l'hémodialyse[10][12]. L'avantage de la technique de perforation radiochimique est de pouvoir fabriquer des membranes sur des surfaces de $\sim 1\,m^2$. Pour donner un ordre d'idées, il a été fabriqué une surface totale de membranes de $230\times10^6\,m^2$ dans le monde en 2003. Le lecteur pourra se reporter à la référence [12] pour une étude plus complète et exhaustive sur les membranes polymères et leurs applications.

1.2.2 Intérêt du développement de structures ordonnées

Le caractère aléatoire des structures poreuses poussa rapidement les équipes de recherche à se focaliser sur de nouveaux procédés de fabrication. En effet, augmenter les critères de sélectivité et de perméabilité nécessite un contrôle optimisé de la géométrie des pores. C'est-à-dire diminuer la dispersion en diamètre (i.e. meilleure sélectivité) et augmenter la densité de pores (i.e. meilleure perméabilité).

Dès le début des années 1990, l'accès plus aisé aux techniques de microfabrication à permis l'apparition de structures régulières de type planaire, capable de mettre en avant certaines interactions entre des macromolécules (en général des brins d'ADN) et une surface structurée de dimension équivalente[13]. L'utilisation de ces structures qualifiées de "tamis moléculaires" (voir Figure 1.5), a considérablement augmenté les critères de séparation ainsi que les sélectivités de biomolécules en comparaison aux membranes poreuses[14][15][16].

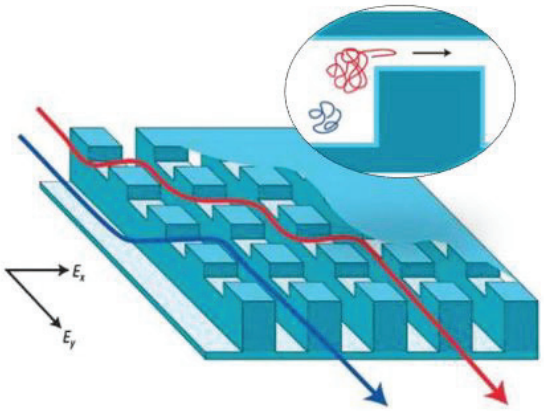


FIGURE 1.5 – Représentation schématique du concept de tamis moléculaire anisotropique pour la séparation de biomolécules. Les molécules de dimensions, charges et conformations différentes suivront un chemin différent avec la conséquence d'augmenter les critères de séparation et de sélectivité. Selon[15].

1.2.3 Recherche de performance dans les membranes structurées

En parallèle des travaux sur les tamis moléculaires, les équipes de recherche se sont focalisées sur les techniques de microfabrication pour augmenter l'efficacité des membranes artificielles.

Pour bien comprendre la finalité de structurer les membranes, nous allons maintenant définir plus en profondeur les notions de sélectivité et de perméabilité. Les modèles présentés ici ne tiennent compte que de considérations géométriques et ne sont uniquement valables pour des diamètres de pores $\geq 100\,nm$[17]. Nous verrons dans le Chapitre 5 que lorsque les diamètres des pores sont $\leq 100\,nm$, les critères de sélectivité ainsi que de perméabilité vont être influencés par des interactions de type électrostatiques entre le matériau membranaire et l'espèce à filtrer (dans le cas ou elle présente une charge). On parlera dans ce cas de membranes permsélectives[18].

Sélectivité

La sélectivité d'une membrane est caractérisée par le taux de rétention (appelé aussi taux de rejet) de l'espèce à filtrer. On parle plus couramment de taux de rétention observé, TR_{obs} auquel l'on s'accède expérimentalement par la formule[3] :

$$TR_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_0}, \tag{1.1}$$

avec C_0 la concentration massique de l'espèce à retenir dans la solution et C_p la concentration massique de l'espèce dans la solution filtrée (appelée perméat). Pour bien comprendre, considérons une membrane constituée de deux pores de diamètre r_p et utilisée pour filtrer une solution contenant des particules de diamètre $r_1 > r_p$. D'un point de vue stérique, elles ne franchiront jamais la membrane. Dans ce cas là, le taux de rétention observé est de 1 (voir Figure 1.6.a). En revanche, si un des deux pores possède un diamètre $r_{p_2} > r_1$, les particules auront une probabilité non nulle de franchir la membrane (voir Figure 1.6.b). Le taux de rétention observé va être inférieur à 1 avec la conséquence de diminuer la sélectivité de la membrane.

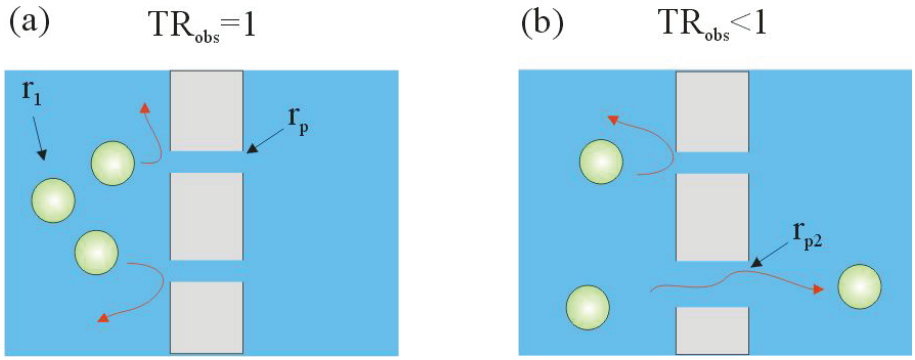


FIGURE 1.6 – Mise en avant de la sélectivité d'une membrane à deux pores vis-à-vis d'une particule à filtrer. (a) Cas où les diamètres des pores ne sont pas dispersifs et garantissent un taux de rétention optimal ; (b) Cas où les diamètres des pores sont dispersifs avec un taux de rétention abaissé.

Dans une membrane poreuse, les diamètres sont en général très dispersifs, ce qui tend à diminuer leur propriétés intrinsèques de sélectivité. Par des procédés de structuration plus performants, il est possible de graver des pores de diamètres bien définis et avec une faible disparité d'un pore à l'autre. On peut citer les techniques de gravure à faisceaux d'ions focalisés [19][20] qui sont caractérisées par des résolutions quasi nanométriques (voir Figure 1.7.a).

Perméabilité

Comme nous l'avons introduit en début de ce chapitre, la notion de perméabilité d'une membrane est reliée au débit volumique du flux traversée par unité de surface. Considérons un canal circulaire (ou un pore) de rayon r_p et de longueur L. Pour un écoulement hydrodynamique laminaire (toujours valable pour des canaux $< 1\,\mu m$), le débit de fluide Q est proportionnel à la pression appliquée ΔP par la relation :

$$Q = \frac{\Delta P}{R_f}. \tag{1.2}$$

Où R_f est la résistance hydrodynamique du canal définie à partir de l'équation de Poiseuille, dans le cas d'un écoulement laminaire (règle qui reste toujours vraie dans les dimensions étudiées)[21][22] :

$$R_f = \frac{8\,\eta\,L}{\pi\,r_p^4}, \tag{1.3}$$

avec η la viscosité dynamique du fluide (en $Pa.s$). On voit ici que la résistance fluidique dépend du rayon du canal à la puissance 4. Cette constatation met en avant le fait que la sélectivité vis-à-vis d'un objet biologique à filtrer (i.e. un r_p donné) va fortement influencer la perméabilité d'une membrane. Par exemple, un canal de $100\,nm$ aura un débit 10 000 fois plus élevé qu'un canal de $10\,nm$.

De manière équivalente à la loi d'Ohm en électricité, lorsque N canaux de résistance hydrodynamique équivalente R_f sont placés en parallèle, la résistance hydrodynamique équivalente R_{feq} s'écrit :

$$R_{feq} = \frac{R_f}{N}. \tag{1.4}$$

Le nombre de canaux N se détermine à partir de la densité de pores D par unité de surface présents sur une surface S_{mem}. A partir des équations (1.2), (1.3) et (1.4), le débit de liquide circulant dans la membrane sous une pression appliquée ΔP s'écrit :

$$Q = \frac{\pi\, D\, S_{mem}\, r_p^4}{8\,\eta\, L}\,\Delta P. \tag{1.5}$$

On voit ici que les seuls paramètres ajustables pour augmenter le débit (i.e. la perméabilité) vont être la longueur du canal L et la densité de pores D. Nous verrons que la longueur du canal prend de l'importance dans les applications liées aux membranes polarisables.

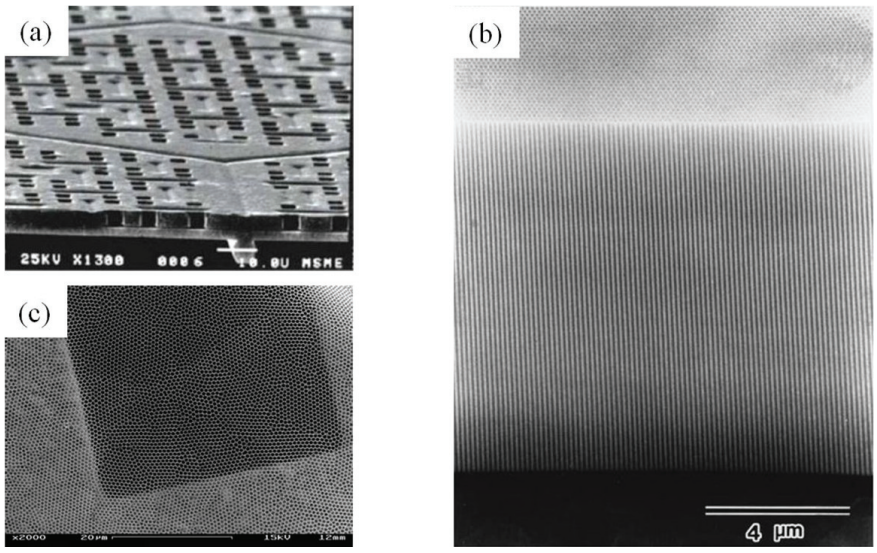


FIGURE 1.7 – Exemples de membranes artificielles structurées. (a) Membrane en alumine composée de pores nanométriques obtenue par technique FIB selon[20] ; (b) Membrane en alumine obtenus par anodisation électrochimique de l'aluminium selon[5] ; et (c) Membrane dense en polymère obtenue par auto assemblage de colloïdes selon[23].

L'utilisation de techniques de structuration permet de fabriquer des réseaux périodiques denses en exploitant au maximum l'espacement entre les pores. A titre d'exemple, les techniques d'anodisation électrochimique de l'aluminium à partir de précurseurs métalliques[5] (voir Figure 1.7.b) et les techniques d'attaque

chimique comme l'auto-assemblage de colloïdes[23] (voir Figure 1.7.c) vont permettre de former de structures comportant plus de $1\,pore.\mu\,m^{-2}$.

Sur l'image de la Figure 1.7.b, les densités de pores sont proches de $\sim 40\,pores.\mu\,m^{-2}$. La technique d'anodisation de l'aluminium est actuellement à l'état de l'art pour la formation de réseaux structurés denses. Il est important de noter ici que le choix du procédé de fabrication se fera selon l'application visée. On cherchera dans certains cas à favoriser la sélectivité par rapport à la perméabilité et vice versa (voire un compromis entre les deux).

1.3 Membranes polarisables et silicium

1.3.1 Nouveaux enjeux autour des membranes polarisables

Dans les années 2000, les thématiques de recherche se sont tournées en masse sur des nouvelles applications autour des dispositifs intégrés de type laboratoires sur puces[24]. Dans de tels systèmes, on va chercher à reproduire des opérations d'analyse biologique ou de diagnostics médicaux à l'échelle micrométrique[21]. Pour cela, le matériau d'interface entre le liquide et le système d'analyse externe (ou de détection) va jouer un véritable rôle de transducteur. Une catégorie de dispositifs de ce genre est désignée sous l'appellation de transistors chimiques. Ils sont utilisés par exemple pour détecter des variations de pH, des greffages de biomolécules ou pour de la dosimétrie en temps réel[25][26].

Une manière d'amplifier continuellement les seuils de détection et l'efficacité de tels systèmes, consiste à augmenter les surfaces de contacts des zones actives[27]. On parle également de surfaces spécifiques. De plus, la possibilité de coupler un dispositif fluidique au niveau de ces surfaces pourrait permettre un diagnostic en temps réel (i.e. le liquide serait analysé en flux continu). L'utilisation de membranes structurées, à la fois denses et polarisables constitue à ce jour une alternative intéressante pour répondre à cette double problématique.

En 2007, Fauchet et col.[27] ont été dans les premiers à proposer un dispositif de détection de solvants organiques intégrant une membrane en silicium poreux utilisée comme transducteur capacitif (voir Figure 1.8).

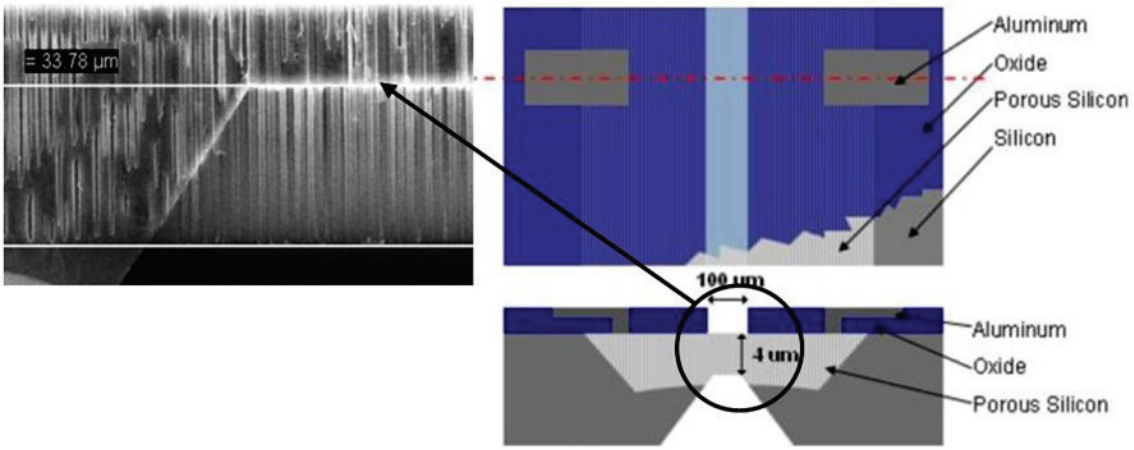


FIGURE 1.8 – Membrane en silicium poreux oxydée et utilisée dans un système de détection temps réel de différents solvants organiques par mesures capacitives. Selon[27].

Dans cette application, la membrane était porosifiée par anodisation électrochimique du silicium. Le but recherché était d'obtenir des surfaces spécifiques

élevées pour amplifier les signaux de détection de chaque solvant organique traversant la membrane (acétone, éthanol ou toluène entre autres).

Contrôle électrostatique

De récents travaux liés à des nouveaux domaines comme la nanofluidique, ont montré qu'il était possible de modifier le transport ionique à l'intérieur d'un nano-canal unique polarisable par application d'un potentiel extérieur[28]. Par ce biais, l'utilisateur pourrait agir de manière "active" sur le nano-canal et en modifier sa sélectivité vis-à-vis d'une entité biologique ou ionique par exemple[29]. A ce jour, le nombre d'applications est faible car ce phénomène de contrôle électrostatique des charges dans les liquides a été principalement étudié à l'échelle du nano-canal unique ainsi que sur quelques dispositifs à géométrie de canaux planaires[30]. Augmenter le nombre de canaux sur des membranes denses conduirait à amplifier ces effets de "sélectivité contrôlée". Nous verrons dans le Chapitre 5 que ce phénomène de contrôle électrostatique n'est possible que sur des canaux de diamètre $\leq 100\,nm$.

1.3.2 Quelle architecture de membrane idéale ?

Nous avons vu dans la section précédente que l'accès aux techniques de microfabrication permet aujourd'hui de contrôler parfaitement les géométries des membranes isolantes. Dans les problématiques liées aux membranes polarisables, on va principalement chercher à amplifier les surfaces d'interactions entre le matériau et le liquide traversant. La notion de surface spécifique prend ici une importance accrue comparée aux membranes isolantes. Comment définir alors une architecture de membrane polarisable idéale ? La notion d'idéalité sous-entend qu'une membrane polarisable est caractérisée par de grandes surfaces spécifiques tout en gardant des bonnes propriétés de sélectivité et de perméabilité.

Notion de surface spécifique

La surface spécifique A peut être déterminée en tenant compte du nombre de pores N de surface interne S_p présents dans la membrane :

$$A = S_p\, N = 2\,\pi\, r_p\, L\, D\, S_{mem}, \tag{1.6}$$

avec r_p et L, le rayon et la longueur d'un pore respectivement. Cette équation montre qu'une membrane qui possède une surface spécifique élevée n'est pas obligatoirement synonyme de hautes qualités de sélectivité et de perméabilité. Pour bien comprendre, considérons une membrane constituée d'un pore de rayon r_p, de longueur L_1 et capable de détecter par l'intermédiaire de molécules greffées à sa surface une particule de rayon r_1.

Dans le cas ou $r_p > r_1$, le pore va avoir une surface spécifique élevée. La grande quantité de molécules greffées à la surface ainsi disponible va augmenter les signaux de détection. En revanche, la sélectivité de la membrane vis-à-vis de la particule sera faible (voir Tableau 1.2.a).

Dans le cas ou $r_p \sim r_1$, le pore va avoir une surface spécifique plus faible et par conséquent détecter moins de particules (voir Tableau 1.2.b). En revanche, les particules franchiront la membrane avec plus de difficultés (i.e. une sélectivité plus élevée et une perméabilité plus faible).

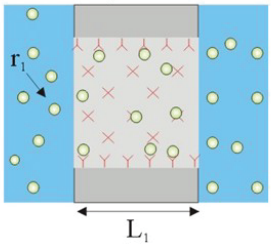
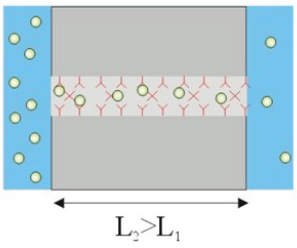
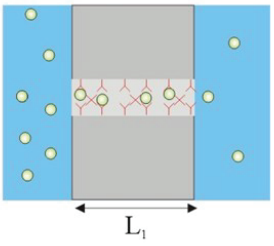
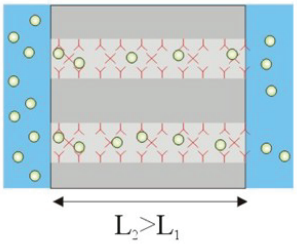
Géométrie	Pr	Se.	S.Sp	Géométrie	Pr	Se	S.Sp
(a) $r_p > r_1$ 	☺	☹	☺	(c) $r_p \sim r_1$ 	☹	☺	☺
(b) $r_p \sim r_1$ 	☹	☺	☹	(d) $r_p \sim r_1$ 	☺	☺	☺

TABLEAU 1.2 – Tableau récapitulatif de différentes géométries de pores présentes sur une membrane avec leur avantages et leur inconvénient en terme de perméabilité (Pr), de sélectivité (Se) et de surface spécifique (S.Sp) : (a) pore large et court ; (b) pore étroit et court ; (c) pore étroit et long ; (d) pore doublé étroit et long.

Un moyen d'obtenir à la fois une surfaces spécifique et une sélectivité élevée revient à la situation ou $r_p \sim r_1$ pour une longueur $L_2 >> L_1$ (voir Tableau 1.2.c). On parlera de rapport d'aspect élevé. Le rapport d'aspect d'une structure est défini par le rapport de sa longueur sur sa largeur. En revanche, comme nous l'avons vu dans l'équation (1.5) de la Section 1.2.3, augmenter la longueur du pore revient à diminuer les débits fluidiques (i.e. la perméabilité). C'est pour cette raison qu'il va être intéressant de paralléliser le nombre de ces canaux longs et étroits pour optimiser au maximum ces trois critères caractéristiques (voir

Tableau 1.2.d).

Pour résumer, une membrane conductrice efficace dans des applications liées à la détection biologique et au contrôle électrostatique des charges est caractérisée par :

- Une densité de canaux élevée ($> 1\,pore.\mu\,m^{-2}$).
- Des rapports d'aspects élevés (> 50).
- Une faible dispersion dans les diamètres des pores.
- Des diamètres de pores $\leq 100\,nm$.
- De larges surfaces de membranes (typiquement de $\sim 1\,mm^2$ à $1\,cm^2$ en fonction des applications recherchées).

Pour donner un ordre d'idée, les membranes en alumine réalisées par anodisation électrochimique (cf. Figure 1.7.b) répondent à tous ces critères géométriques. Tout l'enjeu de cette étude va être de pouvoir reproduire ce type de structure sur un matériau polarisable.

1.3.3 Avantages liés à l'utilisation du silicium

Les thématiques de recherche autour des membranes polarisables semblent aujourd'hui favoriser l'emploi du silicium comme matériau. En effet, il va offrir plusieurs avantages par rapport aux métaux et autres polymères :

- Le silicium a été historiquement utilisé dans l'industrie de la microélectronique. Ces origines en font alors un matériau couramment utilisé dans différents procédés de structuration dans des gammes d'échelles très variées. Nous détaillerons dans la section suivante les différentes possibilités offertes à ce jour en termes de techniques de gravure pour la fabrication de réseaux de pores structurés.
- Par analogie avec les transistors MOS-FET utilisés en électronique (cf. Section 5.2.3), la polarisation optimale des membranes nécessite l'emploi d'une couche diélectrique intermédiaire à l'interface solide/liquide. Le silicium présente l'avantage d'être un matériau facilement oxydable dans des fours portés à hautes températures de manière homogène quelle que soit la géométrie des structures[31]. Il est par conséquent aisé d'interposer entre le liquide et le matériau un film mince d'oxyde de silicium (SiO_2) d'épaisseur désirée. Cette étape finale peut permettre de diminuer le diamètre des pores dans le cas ou la résolution de l'étape de structuration ne serait pas suffisante.

On peut alors se demander quelles sont les réelles possibilités technologiques offertes pour la fabrication de membranes structurées en silicium ? Ces procédés permettent-ils de produire des réseaux denses de canaux, avec des facteurs d'aspects élevés et une faible dispersion sur les diamètres ?

1.3.4 Techniques de structuration de membranes en silicium

Il existe trois classes de procédés qui sont couramment utilisés dans les techniques de structuration du silicium.

Les techniques à faisceaux focalisés

On peut englober ici les faisceaux électroniques et les faisceaux d'ions focalisés (FIB), qui viennent directement perforer des pores dans une membrane en silicium généralement très fine ($< 1\mu m$). L'avantage majeur de ces techniques, réside dans la possibilité de graver des motifs avec des résolutions de l'ordre du nanomètre. Elles sont à ce jour les plus performante pour fabriquer des membranes de nanofiltration très sélectives (cf. Section 1.2.3). Cependant, la gravure des motifs par faisceau se fait en série (i.e. écriture en point par point), ce qui rend les temps de gravure très longs avec des coûts d'utilisation relativement élevés. C'est pour cette raison que cette technique est principalement utilisée pour la formation de membranes à un[28], voire quelques nanopores[32].

Les techniques plasmas

Les techniques de gravure plasma sont actuellement les plus utilisées pour la structuration du silicium car elles permettent de graver tout type de motifs préalablement définis par un masque lithographié. De plus, les vitesses de gravure obtenues par ce procédé sont relativement élevées (jusqu'à $50\,\mu m.min^{-1}$)[33] avec des chambres réactionnelles pouvant accueillir des surfaces de substrat élevées (dizaine de cm^2). En fonction du procédé plasma utilisé, la gravure du silicium sera favorisée par des processus à composantes chimiques (réactivité des radicaux libres sur la surface) ou à composantes physiques (bombardement d'ions accélérés)[33].

Les procédés RIE (pour *Reactive Ion Etching*) sont peu employés pour la formation de structures profondes de rapports d'aspects > 10[33] car ils deviennent instables et peu reproductibles au-delà. L'obtention de structures de rapports d'aspects > 100 nécessite en général l'utilisation de plasma à composantes physiques. On pourrait citer le procédé Bosch utilisé dans des appareils de types DRIE (pour *Deep Reactive Ion Etching*) qui consiste à alterner une étape de passivation des flancs par un premier plasma suivi d'une étape de gravure directive dans la profondeur[34].

Cependant, l'alternance entre les deux réactions peut laisser apparaitre des effets de "draperie" au niveau des flancs de gravure[33][35] (voir Figure 1.9). Le procédé Bosch est majoritairement utilisé pour la formation de structures dans des gammes de géométries micrométriques. Dans ce type de structures larges, la

qualité des flancs gravés présente moins d'importance que dans les réseaux de pores de dimensions proches de $\sim 100\,nm$ que nous cherchons à fabriquer.

Mao et col.[34] ont présenté en 2009 un réseau de tranchées en silicium, de largeur $\sim 1\,\mu m$ et gravés sur des profondeurs de $28\,\mu m$ par DRIE. Ces résultats encourageants, témoignent que la gravure plasma n'est pas encore mûre pour réaliser des réseaux de pores avec des diamètres proches de $\sim 100\,nm$ et des rapports d'aspects supérieurs à 50.

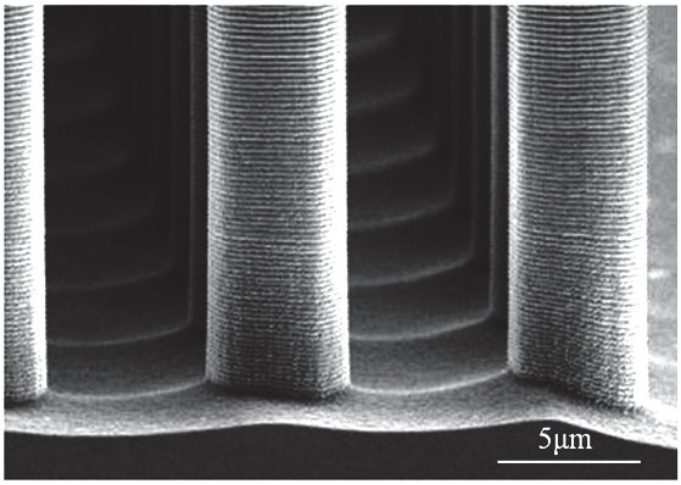


FIGURE 1.9 – Images au microscope électronique de piliers en silicium gravés par procédé Bosch. Les rayures régulières au niveau des flancs sont une conséquence d'alternance entre l'étape de passivation et l'étape de gravure. Selon[35].

La technique de lithographie et gravure électrochimique (LEE)

Cette technique utilise le principe d'anodisation électrochimique du silicium à partir d'un pré-masquage préalablement lithographié à la surface. L'anodisation électrochimique est une technique de porosification du silicium obtenue dans un bain d'acide fluorhydrique. Nous verrons dans le Chapitre 2, qu'il existe deux voies de porosification du silicium en fonction du type de dopage utilisé.

Le silicium de type P (dopé par des impuretés trivalentes), permet de former des pores très denses mais de morphologies incontrôlées. Le silicium de type N (dopé par des impuretés pentavalentes), permet quant à lui de former des pores plus tubulaires et plus directifs dans la profondeur. C'est actuellement ce type de dopage qui est utilisé pour former des réseaux de pores par le procédé LEE.

Cette technique de gravure, est adaptée à la réalisation de réseaux de pores de périodicité micrométrique sur de larges surfaces de silicium (jusqu'à $30\,cm$ pour les appareils industriels). Les pores sont formés dans une large de gamme de

diamètres (de $\sim 100\,nm$ à $\sim 10\,\mu m$), avec des rapports d'aspects élevés (> 50). Tous ces détails seront largement abordés dans les Chapitres 2 et 3.

Depuis quelques années, des équipes de recherches commencent à s'intéresser à la fabrication de membranes structurées en silicium par le procédé LEE. En 2004, Létant et col.[36] ont fabriqué des membranes formées d'un réseau de pores de $\sim 30\,nm$ de diamètre avec une périodicité de $4\,\mu m$ (i.e. de densité $\sim 0,25\,pore.\,\mu m^{-2}$) qui a été utilisée pour la capture sélective d'organismes biologiques.

En 2005, Kumar et col.[31] ont fabriqué des membranes de $\sim 100\,nm$ avec des périodicités jusqu'à $1\,\mu m$ (i.e. de densité $\sim 1\,pore.\,\mu m^{-2}$), utilisées pour le guidage d'ions chargés. Ces réseaux sont à ce jour les plus denses réalisés par ce procédé de gravure. Plus récemment, Mathwig et col. ont utilisé des réseaux de pores de géométrie asymétrique pour l'étude des transports browniens de particules mésoscopiques[37][38] (voir Figure 1.10).

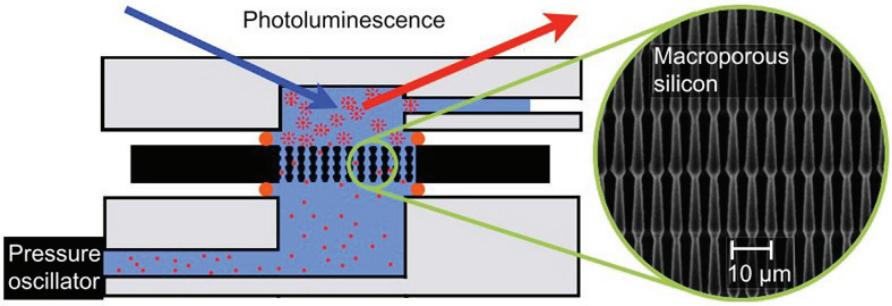


FIGURE 1.10 – Représentation schématique d'un dispositif optique d'étude des transports browniens de particules mésoscopiques à travers une membrane en silicium formée par un réseau de pores périodiques et asymétrique. Ce type de structure est réalisé par une technique de gravure électrochimique assistée par un prémasquage. Selon[37].

1.4 Bilan

Les membranes poreuses sont historiquement utilisées en sciences séparatives pour leurs propriétés de sélectivité et de perméabilité vis-à-vis d'entités biologiques. La sélectivité est définie comme la capacité à filtrer un objet de dimension donné et la perméabilité (ou perméation) peut s'exprimer comme un débit de flux traversé par unité de surface. Plus récemment, l'accès aux techniques de microfabrication a permis de réaliser des structures planaires et membranaires avec des capacités de filtrations (i.e. sélectivité et perméabilité) bien supérieures aux traditionnelles membranes poreuses.

Depuis peu, on cherche à reproduire ce type de membranes structurées dans des matériaux polarisables. Cela aurait pour conséquence d'ajouter des fonctionnalités de transduction (conversion d'un signal biologique en signal électrique) ou de contrôle électrostatique des charges à l'intérieur des membranes (de manière équivalente à un transistor à effet de champ). Dans ce type de structures, la notion de surface spécifique prend de l'importance et devient un paramètre à ajuster avec la perméabilité et la sélectivité de la membrane. Une membrane polarisable idéale va être caractérisée par des diamètres de pores de $\sim 100\,nm$, des densités de pores élevées ($> 1\,pore.\mu m^{-2}$), des surfaces membranaires les plus grandes possibles (jusqu'à $1\,cm^{-2}$) et des rapports d'aspect > 50.

Le silicium est un candidat idéal vis-à-vis de la fabrication de membranes polarisables. En effet, son utilisation majeure dans les domaines comme la microélectronique par exemple, offre à ce jour différentes possibilités pour le structurer. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de développer une technique de gravure électrochimique du silicium de type N à partir d'un pré-masquage (procédé LEE). Il a été important de positionner cette technique de gravure vis-à-vis de techniques à écriture directes (FIB) et de techniques de type plasma (DRIE en l'occurrence).

Le Tableau 1.3 résume des potentialités proposées par chacune d'entre elles pour la formation de réseaux de pores dans les dimensions qui nous intéressent. Le procédé LEE semble être un candidat tout à fait adapté en termes de performances de gravure. Ce procédé manque cependant de visibilité concernant les possibilités de graver des réseaux de pores de densité $> 1\,pore.\mu m^{-2}$.

	Procédés à faisceaux focalisés (F.I.B).	Procédés plasmas.	Procédé L.E.E.
Formation de réseaux de pores de diamètre ~100nm.	☺ résolution ~10nm	😐 Qualité des flancs incertaine	☺ ~100nm à 1µm
Surface du réseau gravé.	☹ Ecriture en série	☺ ~10cm^2	☺ ~10cm^2
Densité de pores sur les réseaux formés.	☺ >1pore.µm^{-2}	☺ >1pore.µm^{-2}	😐 A déterminer
Rapports d'aspects. (pour un diamètre de pore de ~100nm).	😐 ~10	☹ <10	☺ >50

TABLEAU 1.3 – Possibilités et spécificités des trois principaux procédés de gravure les plus utilisés pour la fabrication de réseaux périodiques de pores en silicium.

Dans le Chapitre 2, une approche introductive sur la gravure électrochimique va nous amener à comprendre les mécanismes particuliers de ce procédé. A travers un état de l'art, nous mettrons en avant les possibilités ainsi que les verrous actuels liés à la formation de réseaux de pores sub-micrométriques ($> 1\, pore.\mu m^{-2}$).

Bibliographie

[1] S. Bouranene. Etude de la rétention de solutés neutres et ioniques par des membranes de nanofiltration, thèse de doctorat. 2008.

[2] J.C. Remigy and S. Desclaux. Filtration membranaire (OI, NF, UF) présentation des membranes et modules. *Techniques de l'ingénieur*, 2791 :1–20, 2007.

[3] P. Bacchin P. Aimar and A. Maurel. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT). Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité. *Techniques de l'ingénieur*, 2790 :1–20, 2010.

[4] Gore-Tex. w.gore-tex.fr/remote/satellite/contenu/te.

[5] Hideki Masuda, Haruki Yamada, Masahiro Satoh, Hidetaka Asoh, Masashi Nakao, and Toshiaki Tamamura. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 71(19) :2770, 1997.

[6] Jianping Fu, Juhwan Yoo, and Jongyoon Han. Molecular sieving in periodic free-energy landscapes created by patterned nanofilter arrays. *Physical Review Letters*, 97(1) :018103, 2006.

[7] R L Fleischer, P B Price, and E M Symes. Novel filter for biological materials. *Science*, 143(3603) :249–250, 1964.

[8] Robert Lanza. Stem cell breakthrough : don't forget ethics. *Science*, 318(5858) :1865, 2007.

[9] R L Fleischer, P B Price, and R M Walker. Tracks of charged particles in solids. *Science*, 149(3682) :383–393, 1965.

[10] P Apel. Track etching technique in membrane technology. *Radiation Measurements*, 34(1-6) :559–566, 2001.

[11] K B Jirage. Nanotubule-based molecular-filtration membranes. *Science*, 278(5338) :655–658, 1997.

[12] Mathias Ulbricht. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, 47(7) :2217–2262, 2006.

[13] W D Volkmuth and R H Austin. DNA electrophoresis in microlithographic arrays. *Nature*, 358(6387) :600–602, 1992.

[14] Jianping Fu, Pan Mao, and Jongyoon Han. Artificial molecular sieves and filters : a new paradigm for biomolecule separation. *Trends in biotechnology*, 26(6) :311–320, 2008.

[15] Jongyoon Han, Jianping Fu, and Reto B Schoch. Molecular sieving using nanofilters : past, present and future. *Lab on a Chip*, 8(1) :23–33, 2008.

[16] Han Cao, Zhaoning Yu, Jian Wang, Jonas O Tegenfeldt, Robert H Austin, Erli Chen, Wei Wu, and Stephen Y Chou. Fabrication of 10 nm enclosed nanofluidic channels. *Applied Physics Letters*, 81(1) :174, 2002.

[17] Filtration membranaire (OI , NF , UF , MFT) aspects théoriques : mécanismes de transfert. *Techniques de l'ingénieur*, 2789 :1–24.

[18] Adrien Plecis, Reto B Schoch, and Philippe Renaud. Ionic transport phenomena in nanofluidics : experimental and theoretical study of the exclusion-enrichment effect on a chip. *Nano Letters*, 5(6) :1147–1155, 2005.

[19] Hien D Tong, Henri V Jansen, Vishwas J Gadgil, Cazimir G Bostan, Erwin Berenschot, Cees J M Van Rijn, and Miko Elwenspoek. Silicon nitride nanosieve membrane. *Nano Letters*, 4(2) :283–287, 2004.

[20] R Chin, T Huen, and M Ferrari. Silicon membrane nanofilters from sacrificial oxide removal. *Journal Of Microelectromechanical Systems*, 8(1) :34–42, 1999.

[21] Patrick Tabeling. *Introduction à la microfluidique*. Belin, 2003.

[22] Louis Renaud. *Etudes de systèmes microfluidiques : Application à lélectrophorèse sur puces polymères*. PhD thesis, 2004.

[23] Feng Yan and Werner A Goedel. Polymer membranes with two-dimensionally arranged pores derived from monolayers of silica particles. *Chemistry of Materials*, 16(9) :1622–1626, 2004.

[24] S J Trietsch, T Hankemeier, and H J Van Der Linden. Lab-on-a-chip technologies for massive parallel data generation in the life sciences : A review. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 108(1) :64–75, 2011.

[25] P TempleBoyer. Study of capacitive structures for amplifying the sensitivity of fet-based chemical sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 78(1-3) :285–290, 2001.

[26] Rogier B H Veenhuis, Egbert J Van Der Wouden, Jan W Van Nieuwkasteele, Albert Van Den Berg, and Jan C T Eijkel. Field-effect based attomole titrations in nanoconfinement. *Lab on a Chip*, 9(24) :3472–3480, 2009.

[27] J P Clarkson, P A Fauchet, V Rajalingam, and K D Hirschman. Solvent detection and water monitoring with a macroporous silicon field-effect sensor. *IEEE Sensors Journal*, 7(3) :329–335, 2007.

[28] Zhijun Jiang and Derek Stein. Charge regulation in nanopore ionic field-effect transistors. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics*, 83(3 Pt 1) :031203, 2011.

[29] Reto Schoch, Jongyoon Han, and Philippe Renaud. Transport phenomena in nanofluidics. *Reviews of Modern Physics*, 80(3) :839–883, 2008.

[30] Youn-Jin Oh, Anthony L Garcia, Dimiter N Petsev, Gabriel P Lopez, Steven R J Brueck, Cornelius F Ivory, and Sang M Han. Effect of wall-molecule interactions on electrokinetic transport of charged molecules in nanofluidic channels during fet flow control. *Lab on a Chip*, 9(11) :1601–1608, 2009.

[31] R T Rajendra Kumar, X Badel, G Vikor, J Linnros, and R Schuch. Fabrication of silicon dioxide nanocapillary arrays for guiding highly charged ions. *Nanotechnology*, 16(9) :1697–1700, 2005.

[32] Leo Petrossian, Seth J Wilk, Punarvasu Joshi, Sahar Hihath, Stephen M Goodnick, and Trevor J Thornton. Fabrication of cylindrical nanopores and nanopore arrays in silicon-on-insulator substrates. *Journal Of Microelectromechanical Systems*, 16(6) :1419–1428, 2007.

[33] G Korotcenkov and B K Cho. Silicon porosification : State of the art. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(3) :153–260, 2010.

[34] Pan Mao and Jongyoon Han. Massively-parallel ultra-high-aspect-ratio nanochannels as mesoporous membranes. *Lab on a Chip*, 9(4) :586–591, 2009.

[35] H V Jansen, M J De Boer, S Unnikrishnan, M C Louwerse, and M C Elwenspoek. Black silicon method : X. a review on high speed and selective plasma etching of silicon with profile control : an in-depth comparison between bosch and cryostat drie processes as a roadmap to next generation equipment. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(3) :033001, 2009.

[36] Sonia E Létant, Tony W Van Buuren, and Louis J Terminello. Nanochannel arrays on silicon platforms by electrochemistry. *Nano Letters*, 4(9) :1705–1707, 2004.

[37] Klaus Mathwig, Frank Müller, and Ulrich Gösele. Particle transport in asymmetrically modulated pores. *New Journal of Physics*, 13(3) :033038, 2011.

[38] Sven Matthias and Frank Müller. Asymmetric pores in a silicon membrane acting as massively parallel brownian ratchets. *Nature*, 424(6944) :53–57, 2003.

Chapitre 2

Du silicium poreux au procédé LEE

Introduction

Ce chapitre est consacré à la gravure électrochimique du silicium de type N. Il a pour vocation d'initier le lecteur à ce vaste domaine et à lui faire comprendre les propriétés particulières de ce procédé de gravure. Il sera par la suite plus apte à cerner les problématiques autour de l'ajout d'un pré-masquage (procédé LEE), et notamment le défi qui consiste à fabriquer des réseaux de pores sub-micrométriques (i.e. de périodicité $< 1\,\mu m$).

Dans une première partie, nous allons décrire le comportement d'une interface silicium de type N/acide fluorhydrique soumise à une polarisation anodique. Nous verrons que l'apport de trous libres générés dans le matériau à partir d'une source lumineuse externe, peut conduire à porosifier le matériau.

Nous verrons dans une deuxième partie que la dissolution photo-assistée du silicium est caractérisée par la formation de macropores très tubulaires et directifs dans la profondeur. Ces morphologies sont la conséquence de deux types de réactions de dissolution anisotropes dans les directions $< 100 >$ du substrat. Nous décrirons ensuite l'influence de la tension appliquée et du photo-courant sur la morphologie finale des pores. Cela permettra d'introduire un régime particulier d'électropolissage qui va être fondamental dans la compréhension des mécanismes de formation de réseaux de pores.

Dans une troisième partie, nous allons cibler notre étude sur le procédé LEE. Nous verrons qu'à partir d'un pré-masquage, il est possible d'amorcer les mécanismes de dissolution de manière localisée. Nous verrons que la formation de tous les pores va passer par l'obtention d'un régime de dissolution dit "autorégulé".

A ce jour, cette technique est parfaitement maitrisée pour la formation de réseaux de pores de périodicité micrométriques. Ces structures périodiques à rapport d'aspects élevés, peuvent être intégrées dans la fabrication de membranes polarisables performantes (cf. Chapitre 1). Cependant, nous verrons que cette technique manque de visibilité dans la réalisation de réseaux de pores de périodicités inférieure à $1\,\mu m$. Nous ciblerons alors pour finir les verrous et les difficultés liés à la réalisation des réseaux de pores sub-micrométriques.

2.1 Généralités sur la porosification du silicium de type N

2.1.1 Introduction

Dans les années 1950, Arthur Uhlir[1] fut le premier à observer un changement de teinte à la surface d'un échantillon de silicium monocristallin polarisé dans un bain d'acide fluorhydrique. Il interpréta ce résultat comme une modification physique du matériau. Ce phénomène fut qualifié de porosification du fait des morphologies spongieuses des structures obtenues. L'engouement pour le silicium poreux débuta réellement dans les années 1990 pour ses propriétés physiques remarquables d'un point de vue diélectrique, thermique ou optique[2][3][4]. De nos jours, on peut rencontrer du silicium poreux dans des domaines aussi variés que les microsystèmes électromécaniques (MEMS)[5][6], dans la synthèse de nanoparticules[7], la détection de gaz[8] ou l'optoélectronique par exemple[9][10].

A ce jour, trois classes de siliciums poreux sont définis en fonction de la taille des cristallites qui les composent[11] :

- Le silicium nanoporeux (voir Figure 2.1.a).
- Le silicium mésoporeux (voir Figure 2.1.b).
- Le silicium macroporeux (voir Figure 2.1.c).

En accord avec les standards de l'IUPAC (International Union of Pure and Apllied Chemistry), les dimensions pour nano-, meso-, et macro- sont respectivement : $< 2\,nm$, $2\,nm - 50\,nm$ et $> 50\,nm$.

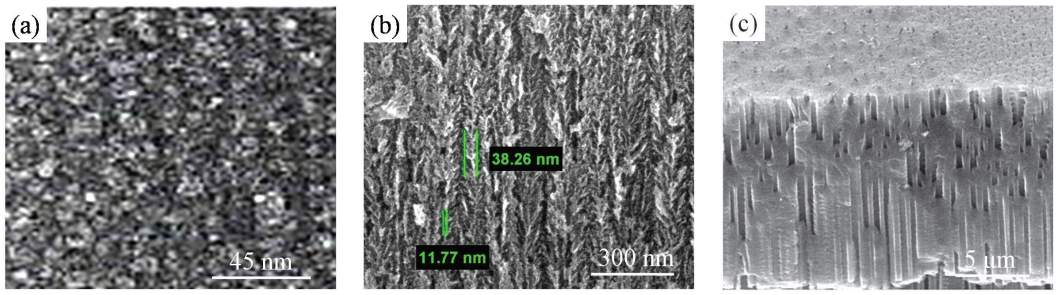


FIGURE 2.1 – Vue en coupe des différentes classes de silicium poreux. a) Si nanoporeux selon[12] ; b) Si mésoporeux (Newby, INL) ; c) Si macroporeux (INL).

Silicium de type P

Les siliciums nano- et mesoporeux sont obtenus à partir de substrats de type P. Ils sont caractérisés par des morphologies de pores spongieuses et aléatoires (voir Figure 2.1.a et 2.1.b)[13]. Le silicium de type P n'a pas été utilisé dans le

cadre de cette thèse car il n'est pas adapté à la formation de réseaux de pores tubulaires avec des rapports d'aspects élevés (> 50)[14].

Silicium de type N

L'anodisation du silicium de type N permet de former du silicium macroporeux qui est caractérisé par des morphologies de pores plus tubulaires et directives que le silicium de type P (voir Figure 2.1.c). L'anodisation du silicium de type N nécessite l'ajout d'une source lumineuse au banc d'anodisation pour venir photo-générer des trous libres dans le matériau. Nous allons voir que ces trous permettent d'initier les réactions de dissolution du silicium. Comparé à l'utilisation du silicium de type P, il est plus facile de contrôler la propagation des pores dans du silicium de type N. C'est pour cette raison que la formation de réseaux structurés par le procédé LEE est essentiellement réalisée à partir de ce type de dopage. Dans la suite du manuscrit, la description des mécanismes de porosification sera restreinte au silicium de type N uniquement.

2.1.2 Notion de barrière Schottky à l'interface silicium/acide fluorhydrique

L'interface silicium de type N/acide fluorhydrique peut se décrire comme un contact Schottky en physique des semiconducteurs. Par souci de simplification, nous introduirons cette notion de façon très schématique dans le manuscrit. Le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage *Physique de l'état solide*[15] ou aux références[16][11][17] pour plus de détails.

Le silicium de type N est un matériau dopé dans lequel des impuretés pentavalentes ont été introduites (des atomes de phosphore, en général). Lorsqu'un atome d'impureté est substitué dans le réseau à un atome de silicium tétravalent, il libère un électron libre disponible pour la conduction. A température ambiante, le silicium de type N est conducteur et les électrons sont les porteurs de charges libres et majoritaires dans la bande de conduction. De son côté, l'électrolyte est composé d'un réservoir d'ions qui peuvent échanger leurs électrons avec le silicium par réactions d'oxydo-réduction.

Dans une première approximation, les niveaux d'énergies accessibles dans l'électrolyte peuvent être assimilés aux niveaux d'énergie d'un métal[11]. La Figure 2.2.a illustre de manière simplifiée un diagramme de bande d'énergies entre du silicium de type N et l'électrolyte avant immersion.

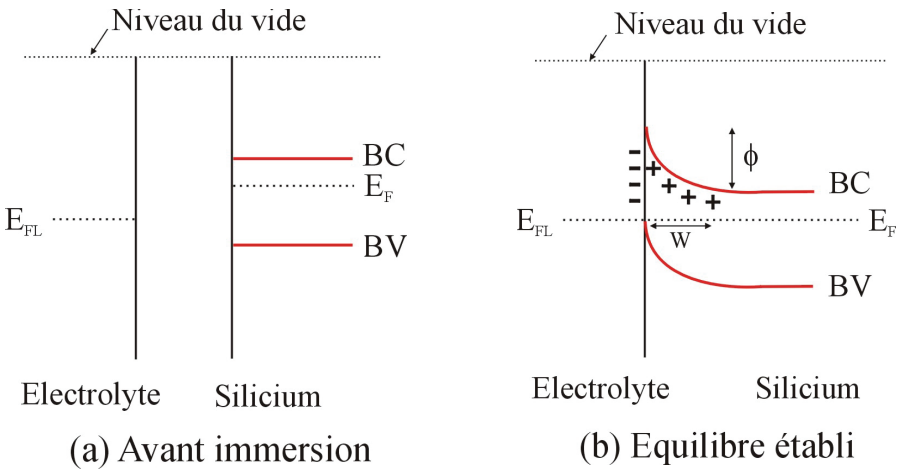


FIGURE 2.2 – Représentation schématique du diagramme de bande d'énergie entre du silicium de type N et l'électrolyte. (a) Avant contact. (b) Après contact.

Lors de l'immersion d'un substrat de silicium dans un bain d'acide fluorhydrique, des électrons libres présents dans la bande de conduction du matériau sont transférés dans le liquide jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi (voir Figure 2.2.b)[15]. A l'équilibre thermodynamique, il se forme du côté du silicium une zone totalement dépeuplée de porteurs libres appelée couche de déplétion ou Zone de Charge d'Espace (ZCE). Cette ZCE est caractérisée par une hauteur de barrière de potentiel Φ et une largeur W induites par le déséquilibre de charges à l'interface. Nous verrons dans le Chapitre 3 que la largeur W de la ZCE dépend de la résistivité du substrat ainsi que de la tension appliquée.

2.1.3 Comportement de l'interface sous polarisation

L'application d'un potentiel sur le silicium va directement jouer sur la hauteur de barrière Φ. Lorsque le potentiel appliqué est négatif, la barrière de potentiel est abaissée. L'énergie moyenne des électrons plus élevée dans la bande de conduction du silicium autorise les transferts d'électrons vers l'électrolyte (voir Figure 2.3.a). Expérimentalement, on observe un dégagement gazeux dû à la réduction des ions H^+ en dihydrogène H_2. Lorsque le potentiel appliqué est positif, la hauteur de barrière Φ est amplifiée. La ZCE s'élargie et les champs électriques à l'interface sont amplifiés. Les transferts électroniques ne sont thermodynamiquement plus permis et aucune réaction d'oxydation ne se produit.

Génération de porteurs libres

Lorsque le substrat est éclairé par une source lumineuse d'énergie supérieure au gap du silicium ($1,12eV$), les photons absorbés génèrent des paires électrons-trous dans le matériau. Cette injection de trous libres dans la bande de valence du silicium va permettre aux ions présents dans l'électrolyte de transférer plus

facilement leurs électrons dans le matériau (voir Figure 2.3.b)[11]. Les réactions d'oxydation sont favorisées et s'accompagnent de la dissolution progressive de la surface du matériau[11]. Il s'agit du régime de porosification en mode photo-assisté.

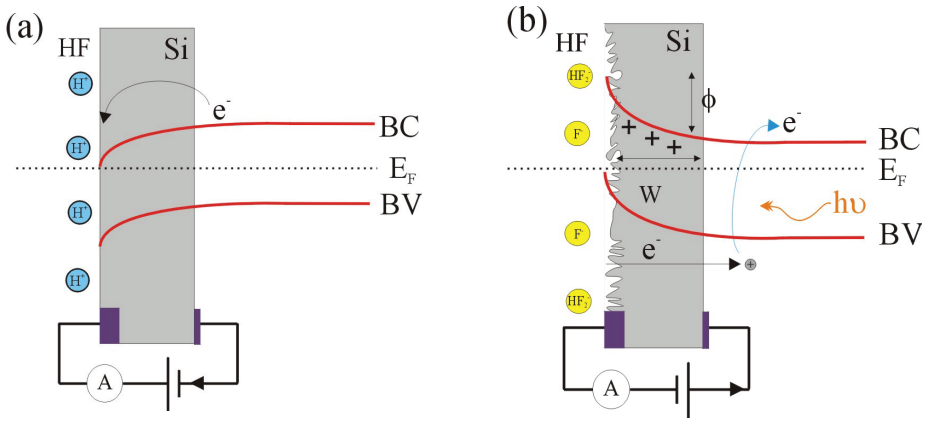


FIGURE 2.3 – Représentation schématique des transferts de charges à l'interface silicium de type N/acide fluorhydrique. (a) En polarisation cathodique et (b) En polarisation anodique sous éclairement.

2.2 Mécanismes de formation de pores dans le silicium de type N

2.2.1 Description des mécanismes de dissolution du silicium

Comme nous l'avons vu sur la Figure 2.1.c, le régime de porosification du silicium de type N s'accompagne de la formation aléatoire de macropores. Lors d'une gravure, les lignes de courant (i.e. les trous libres photo-générés), sont focalisées préférentiellement au niveau des défauts de surface dont le champ électrique local est amplifié par effet de pointe (voir Figure 2.4, symbolisées par des flèches rouges)[11]. Cet apport de trous couplé aux champs électriques plus élevés au niveau des défauts, vont favoriser les transferts de charges entre les ions présents dans la solution et le silicium.

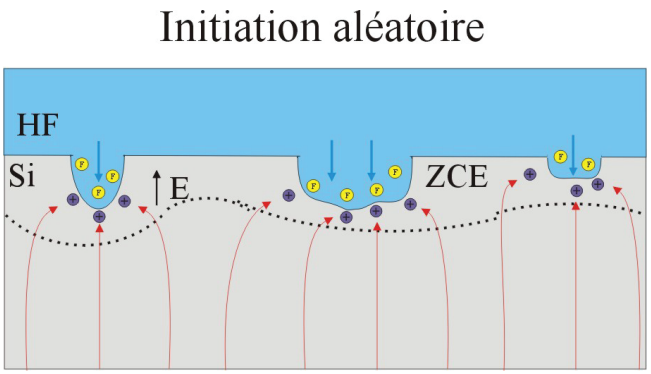


FIGURE 2.4 – Représentation schématique de la répartition des lignes de courants au niveau des défauts de surface à l'interface silicium/aide fluorhydrique.

A ce jour, deux types de réactions permettent d'expliquer les mécanismes de dissolution du silicium[11]. Elles sont définies en fonction du nombre de charges qui sont nécessaires à la consommation d'un atome de silicium (trous et électrons). On parle plus communément de valence notée v d'une réaction chimique[11].

Réaction divalente ($v = 2$)

Dans un premier type de réaction, un trou attiré au niveau d'un défaut vient provoquer l'affaiblissement d'une liaison $Si - H$ présente en surface (voir Figure 2.5.1). La liaison $Si - H$ est substituée par une liaison $Si - F$ après l'attaque nucléophile par un ion bifluoride (HF_2^-) présent dans la solution. Une seconde attaque nucléophile par un autre ion HF_2^- produit une liaison $Si - F$ avec injection d'un électron dans le silicium (voir Figure 2.5.2). Par la suite, la forte polarisation de la double liaison $Si - F$ va affaiblir les liaisons $Si - Si$ entrainant la libération d'une molécule de SiF_4 (voir Figures 2.5.3 et 2.5.4). Une dernière

étape de passivation par des liaisons $Si - H$ permet de poursuivre la réaction (voir Figure 2.5.5). Pour finir, la molécule de SiF_4 gazeuse se dissout au contact du HF sous une forme en SiF_6^{2-}. On a alors la réaction globale :

$$Si + 4\,HF_2^- + h^+ \rightarrow SiF_6^{2^-} + 2HF + H_2 + e^-. \tag{2.1}$$

Cette réaction est dite divalente car les transferts de charges sont produits par l'apport d'un trou initiateur de la réaction ainsi que par l'injection d'un électron d'un ion HF_2^- dans le silicium.

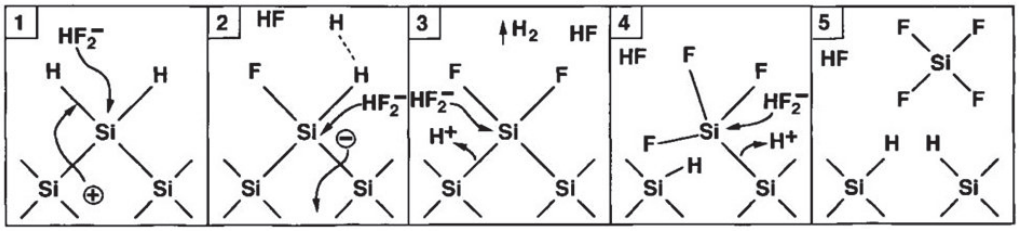


FIGURE 2.5 – Mécanisme de dissolution divalent du Silicium poreux. Selon[11].

Réaction tétravalente ($v = 4$)

En parallèle à la réaction divalente, un second mécanisme de dissolution du silicium peut se produire. Dans cette réaction, les liaisons $Si - Si$ affaiblies par l'apport de deux trous sont substituées par des liaisons $Si - O - Si$ sous l'attaque nucléophile des groupements hydroxyle OH^- (voir Figure 2.6.1 et 2.6.2). Cette réaction est dite tétravalente car elle nécessite au global l'apport de 4 trous pour oxyder un atome de silicium. On a alors :

$$Si + 2\,H_2O + 4h^+ \rightarrow SiO_2 + 2HF + 4H^+. \tag{2.2}$$

Cette première réaction induit la formation d'une fine couche d'oxyde à la surface du pore. Celle-ci est alors suivie par une étape de dissolution du SiO_2 par les ions HF et HF_2^- selon une seconde réaction (voir Figure 2.6.3 et 2.6.4) :

$$SiO_2 + 2\,HF_2^- + 2HF \rightarrow SiF_6^{2^-} + 2\,H_2O. \tag{2.3}$$

En réalité, la réaction tétravalente résulte d'une alternance entre l'étape d'oxydation (équation (2.2)) et l'étape de dissolution (équation (2.3)). Comparée à la réaction divalente, la réaction tétravalente nécessite l'apport d'une quantité de trous plus élevée ainsi que le transfert d'ions OH^- à travers la couche d'oxyde formée (voir Figure 2.6.1). Nous verrons par la suite que l'augmentation de l'illumination et des tensions appliquées vont favoriser les réactions tétravalentes sur les réactions divalentes (cf. Section 2.2.3).

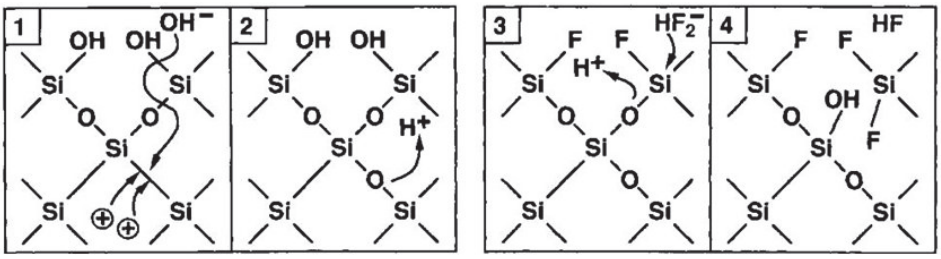


FIGURE 2.6 – Mécanisme de dissolution tétravalent du Silicium poreux. Selon[11].

2.2.2 Dopage, cristallographie et conséquence sur la morphologie des pores

L'anodisation électrochimique est une technique de gravure anisotrope qui est caractérisée par des vitesses de dissolution du silicium très différentes selon les plans cristallins. L'expérience montre que les plans (100) sont gravés 50 fois plus rapidement que les plans (111)[18]. Lorsque les trous sont focalisés au niveau des défauts de surface, la dissolution du silicium se propage principalement le long des directions $< 100 >$.

La gravure du silicium de type N nécessite l'ajout d'une source éclairante au niveau du banc d'anodisation. Ces sources sont généralement placées de manière à illuminer la face arrière du silicium (voir Figure 2.7.a). Par ce biais, les paires électrons/trous qui diffusent jusqu'à la face avant, viennent initier la gravure à la pointe des pores selon une direction $< 100 >$ préférentielle. Si le substrat de silicium utilisé est orienté (100), la propagation des pores est favorisée dans la direction $< 100 >$ normale au plan du substrat (voir Figure 2.7.b). En revanche, l'utilisation d'un substrat de silicium orienté (111) va conduire à la propagation des pores dans la direction $< 100 >$ inclinée de $52,4°$ par rapport au plan du substrat[19].

Nous verrons dans le Chapitre 3 que lorsque les paramètres de gravure ne sont pas correctement ajustés (tension et résistivité notamment), on peut observer la formation de pores transversaux dans les autres directions $< 100 >$ (i.e. perpendiculairement à la direction de propagation du pore principal). Ces phénomènes de surgravures appelés "branching" vont être la conséquence d'une mauvaise focalisation des trous à la pointe du pore principal ou de phénomènes de claquage dans les murs[11].

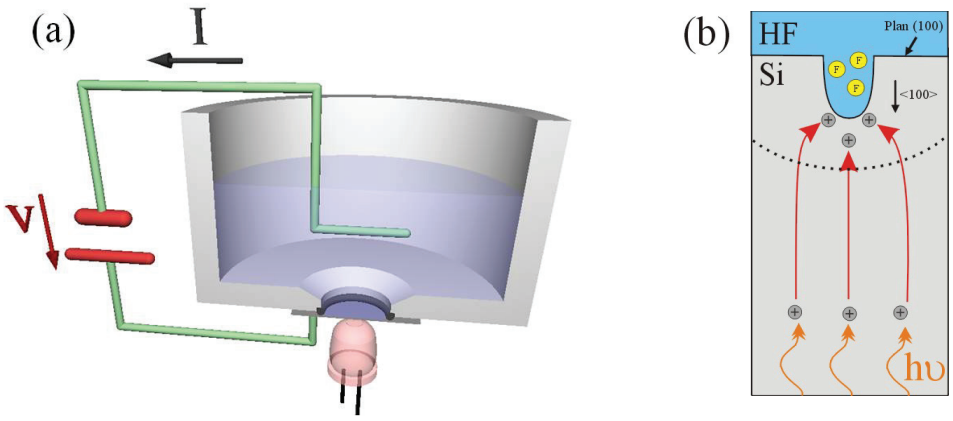


FIGURE 2.7 – Représentations schématiques : (a) Banc d'anodisation électrochimique avec ajout d'une source lumineuse éclairant la face arrière ; (b) Initiation de la dissolution du silicium dans la direction cristallographique $< 100 >$ à partir de la diffusion de trous photo-générés sur la face arrière.

2.2.3 Description des différents régimes de gravure

Dans une cellule d'anodisation de silicium de type N, la tension appliquée et la puissance lumineuse sont les deux paramètres de contrôle lors de la réalisation d'une gravure en mode photo-assisté. En effet, l'illumination génère dans le matériau les trous nécessaires aux réactions de dissolution du silicium. La tension fixe, quant à elle, la valeur du champ électrique à l'interface silicium/électrolyte qui favorise les transferts de charges. La mesure de la densité de courant résultante va mettre en évidence différents régimes de gravure selon les valeurs de tensions et d'illuminations imposées.

La Figure 2.8 représente une superposition de caractéristiques $J = f(V)$ obtenues lors d'une expérience de porosification d'un échantillon de silicium de type N. Ces mesures ont été effectuées pour différentes intensités lumineuses qui sont exprimées en % de la puissance maximale. Trois zones caractéristiques vont être distinguées :

I : Cette Zone est caractérisée par la formation de silicium poreux. Les tensions appliquées sont faibles et la densité de courant est limitée par la résistance de l'électrolyte. En effet, la chute de potentiel est essentiellement perdue dans l'électrolyte due au faible apport d'ions proches de la surface. La dissolution du silicium se produit principalement au niveau des défauts de surface. Les champs électriques y sont amplifiés par effets de pointe ce qui favorise le transfert de charges. Expérimentalement, on trouve des valences de réactions comprises entre 2 et 4 dans cette zone, mettant en avant une cohabitation entre les réactions de dissolution divalentes et les réactions de dissolution tétravalentes (cf. Section 2.2.1).

II : Dans cette zone, la densité de courant est limitée par l'apport de trous dans le silicium. Les plus fortes tensions appliquées permettent de fournir suffisamment d'ions proches de l'interface. A la différence du cas précédent, la majorité de la chute de potentiel est perdue dans la ZCE. C'est typiquement la zone utilisée lors d'une gravure car la densité de courant est directement proportionnelle (et ajustable) par l'intensité de la source. D'un point de vue morphologique, l'augmentation du photo-courant (i.e. un apport plus élevé en trous) favorise l'élargissement du diamètre des pores.

III : Dans cette zone, il apparait un régime particulier ou le silicium est gravé de manière isotrope en formant une surface d'aspect polie. Ce régime dit d'électropolissage, est séparé du régime de porosification par un pic en densité de courant noté J_{ps}. La densité de courant est ici suffisamment élevée pour favoriser majoritairement les réactions tétravalentes, qui vont rapidement conduire à recouvrir l'ensemble de la surface d'une couche d'oxyde intermédiaire (équation (2.2) de la Section 2.2.1). La gravure isotrope du matériau est alors produite par la dissolution de la couche de SiO_2 via les ions HF et HF_2^- présents dans l'électrolyte (équation (2.3) de la Section 2.2.1).

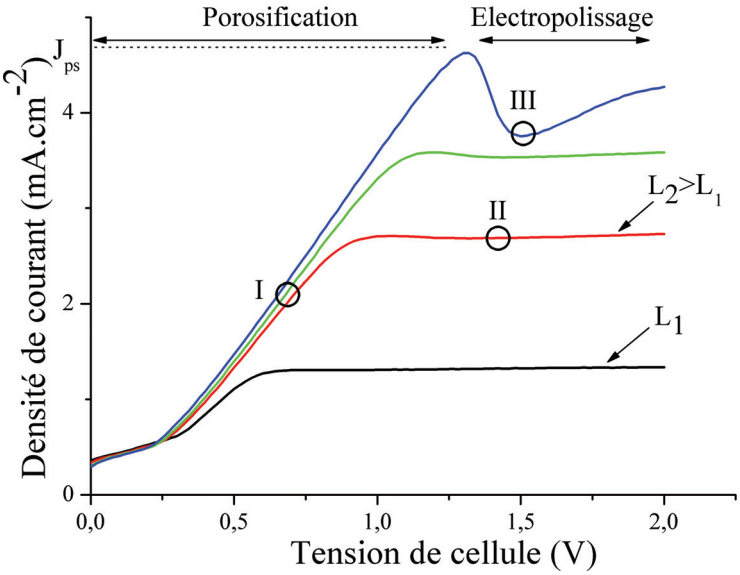


FIGURE 2.8 – Caractéristiques $J = f(V)$ obtenues lors d'une gravure de silicium de type N sous différentes intensités lumineuses.

Morphologie

La limite entre le régime d'électropolissage et le régime de porosification (au niveau du pic sur la Figure 2.8) est appelé régime de transition. La morphologie du silicium n'est plus poreuse mais évolue vers un aspect de "nanofils" due à la faible largeur de murs entre chaque pore[20]. La Figure 2.9 est une image au microscope électronique d'une surface gravée dans des conditions expérimentales très proches du pic d'électropolissage, sur laquelle les trois types de morphologies (poreuse, filaire, polie) sont observables. La limite entre les trois régimes est faible et une légère imperfection à certains endroits de la surface peut faire basculer la gravure d'un régime à l'autre par l'apport plus élevé en trous localement.

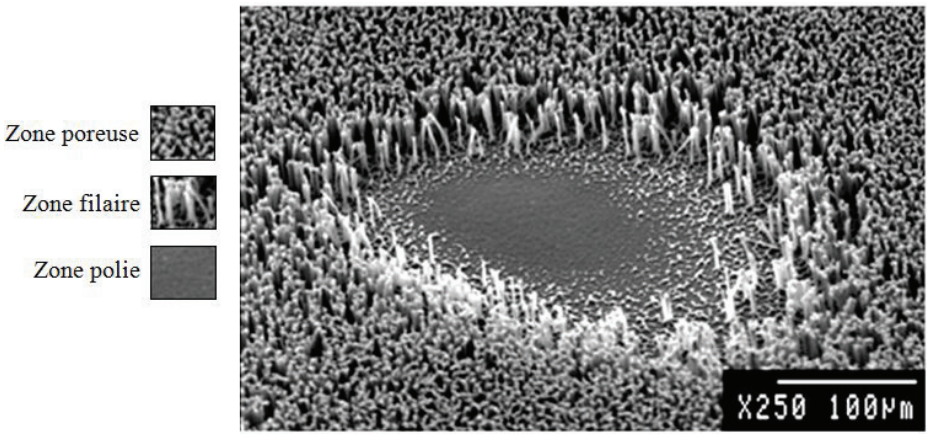


FIGURE 2.9 – Image réalisée au microscope électronique d'une surface de silicium gravée dans un régime proche de J_{ps}. On peut voir que la présence d'un défaut en surface laisse apparaitre les trois types de morphologies (poreuse, filaire et polie). Selon[21].

2.3 Procédé LEE : Principe et état de l'art

2.3.1 Introduction

Nous venons d'introduire les différents régimes de gravure du silicium qu'il est possible de produire par anodisation électrochimique. Notamment le régime de porosification qui permet de former des macropores aléatoires et le régime d'électropolissage qui permet de graver toute la surface de façon isotrope. Ces mécanismes de dissolution particuliers peuvent être adaptés pour graver de manière localisée des pores (ou plus généralement des motifs) à partir d'une étape de pré-masquage à la surface.

Par définition, ce procédé est appelé LEE (pour *Lithography and Electrochemical Etching*). Il a pour but d'initier les réactions de dissolution du silicium sur des zones définies par des motifs créés artificiellement. Ce procédé peut se découper en deux étapes distinctes (voir Figure 2.10) :

- L'étape de lithographie : Cette étape consiste à répliquer des motifs (un réseau périodique de trous dans notre cas) sur une couche mince préalablement déposée à la surface de silicium. Les étapes de lithographie développées dans le cadre de ce projet sont détaillées dans l'Annexe A.
- L'étape de gravure : Cette étape consiste à propager la dissolution du silicium dans la profondeur à partir des motifs définis lors de l'étape de lithographie.

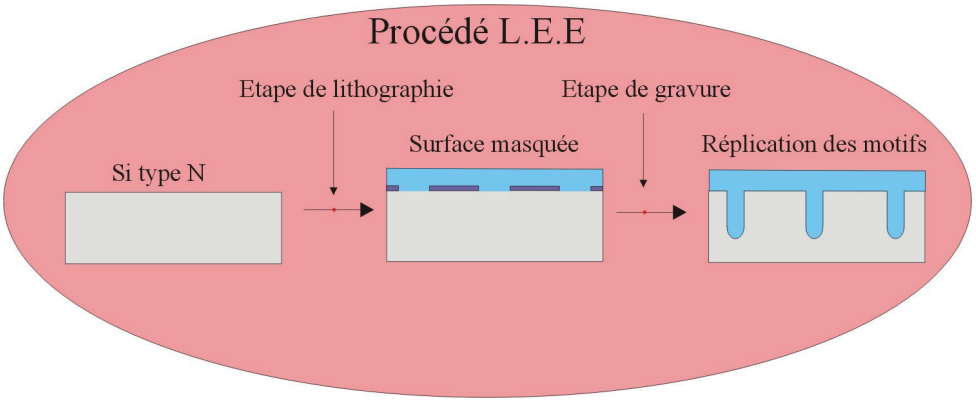


FIGURE 2.10 – Représentation schématique des deux étapes principales composant le procédé LEE.

2.3.2 Initiation de la gravure : Approche masquée et non masquée

A la fin de l'étape de lithographie, l'échantillon est recouvert d'un matériau masquant dont les motifs sont ouverts jusqu'au silicium. Deux types de stratégies peuvent alors être envisagées lors de l'étape d'anodisation électrochimique.

Initiation masquée

La première approche consiste à réaliser la gravure directement à partir du masque. Dans ce cas, les lignes de courant sont principalement focalisées au niveau des zones ou le silicium est en contact avec l'électrolyte (voir Figure 2.11.a). Lorsque la densité de courant à la base des motifs dépasse la densité de courant J_{ps}, la dissolution du silicium se produit dans le régime d'électropolissage. Le caractère isotrope de ce régime particulier tend à élargir les motifs gravés dans la profondeur. D'un point de vue expérimental, cette technique est adaptée à la formation de motifs périodiques larges et caractérisées par des murs fins[22][20]. En revanche, cette technique est inadaptée pour la formation de pores fins et profonds.

Initiation non masquée

Nous avons vu dans la Section 2.2.1, que les lignes de courant sont préférentiellement focalisées au niveau des défauts de surface par effet de pointe. Cette propriété peut être utilisée en répliquant les motifs sous forme de pyramides inversées, par une étape supplémentaire de gravure chimique anisotrope. Les faibles rayons de courbures associés à la pointe des pyramides, vont induire des champs électriques très élevés qui vont permettre de correctement focaliser les lignes de courant.

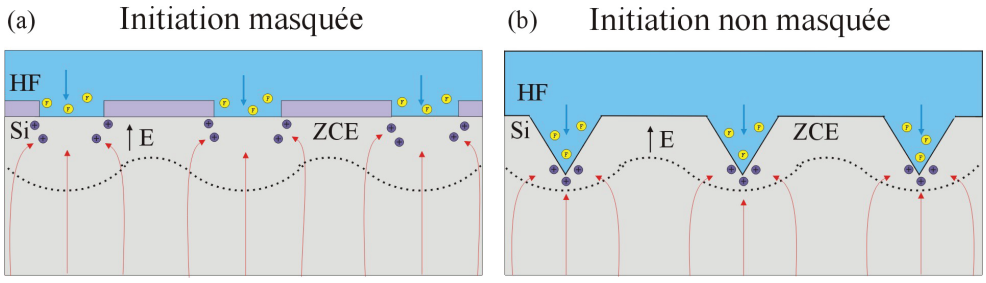


FIGURE 2.11 – Représentation schématique de la répartition des lignes de courant lors d'une gravure localisée : (a) A partir du masque lithographié en surface. (b) A partir de motifs en forme de pyramides inversées.

Pour réaliser les pyramides inversées, le substrat lithographié est plongé dans une solution alcaline anisotrope de type hydroxyde de potassium (KOH). Le KOH à la particularité de graver les plans (100) du silicium avec des vitesses 100

fois supérieures aux plans (111)[23]. Pour un substrat de silicium orienté (100), la base des motifs va être gravée en forme de pyramides inversées (voir Figure 2.11.b). L'angle formé par les pyramides met en avant l'inclinaison de $52,4°$ du plan (111) par rapport au plan (100)[23].

2.3.3 Etape de gravure : Maintenir un régime de formation autorégulée

Cette amorce localisée de la gravure n'est en revanche pas suffisante pour former tous les pores de manière homogène. En effet, la répartition des lignes de courant n'a aucune raison d'être parfaitement équivalente au niveau de chaque motif à graver. Dans la majorité des cas, on observe des morphologies de pores très inhomogènes. D'un côté, certains pores vont focaliser une quantité élevée de lignes de courant à leur pointe et vont rapidement s'élargir. D'un autre côté, leur proches voisins qui ne vont plus être suffisamment alimentés en trous, vont arrêter d'être gravé (voir Figure 2.12.a).

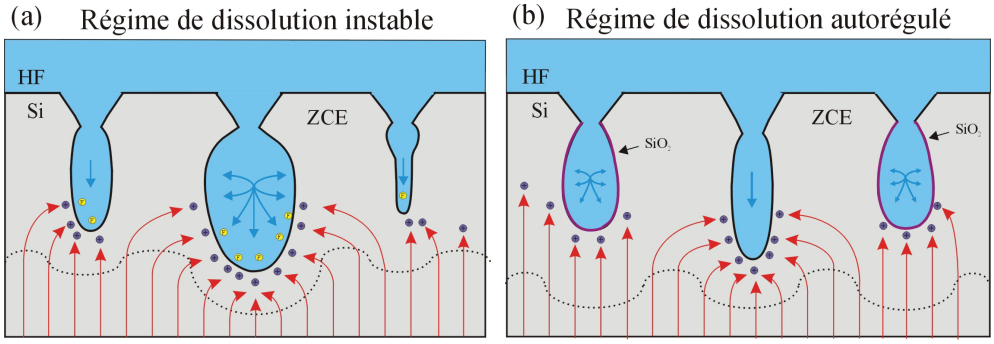


FIGURE 2.12 – Représentation schématique de la propagation des pores à partir de motifs en forme de pyramides inversées. (a)Régime de dissolution instable qui conduit à une mauvaise formation des pores. Cette morphologie est conséquente d'une répartition inhomogène des lignes de courant au niveau de chaque motif. (b) Régime de dissolution stable et homogène qui conduit à la formation de réseaux de pores fins et profonds. Ce régime autorégulé est amorcé lorsque la condition d'électropolissage est réalisée à la pointe des pores ($J_{tip} = J_{ps}$).

Condition d'autorégulation

Il existe un régime particulier dans lequel il est possible de former correctement tous les pores. Pour l'expliquer, Lehmann a développé un modèle qui fait intervenir un mécanisme dit "d'autorégulation contrôlé"[24]. Ce régime est assuré lorsque la densité de courant locale à la pointe des pyramides inversée noté J_{tip}, est de l'ordre de grandeur de la densité de courant d'électropolissage J_{ps}. Cette

condition ce traduit par la relation :

$$J_{tip} = J_{ps}. \tag{2.4}$$

Lors d'une gravure dans ce régime, certains pores qui prennent de l'avance sur leurs proches voisins vont récolter plus de lignes de courant à la pointe. Ils vont localement atteindre la condition $J_{tip} = J_{ps}$ et entrer dans le régime d'électropolissage. La formation d'une couche d'oxyde intermédiaire à la surface de ces pores, va favoriser les réactions exclusivement tétravalentes qui nécessitent quatre trous pour dissoudre un atome de silicium (cf. Section 2.2.3). Cette consommation élevée en trous, couplée à l'étape de dissolution de la couche d'oxyde, tend à diminuer leur vitesse de gravure.

Les autres pores moins profonds, reçoivent moins de lignes de courant à la pointe et n'entrent pas dans le régime d'électropolissage. Ils sont gravés dans un régime alternant réactions divalentes et tétravalentes qui consomment entre 2 et 4 trous pour dissoudre un atome de silicim (cf. Section 2.2.3). Cela entraine des vitesses de gravure plus élevées que les pores gravés dans le régime d'électropolissage. Ainsi, les pores en avancent seront toujours gravés plus lentement que les pores en retard. Si ce régime de gravure est maintenu, les pores vont se former de manière homogène avec des profondeurs identiques.

Nous verrons dans le Chapitre 3 que pour former des réseaux submicrométriques, nous devrons satisfaire à la condition d'autorégulation. Cela passera par une adaptation de chaque paramètre pouvant intervenir dans les mécanismes de formation des pores (tension, résistivité, concentration en HF et illumination).

2.3.4 Procédé LEE : Possibilités et usages

Dans les années 1990, Lehmann et col.[25] furent les premiers à former un réseau de pores par gravure électrochimique à partir de motifs lithographiés à la surface. Les motifs, définis à partir de techniques de photo-lithographie standards, représentaient un réseau périodique de pyramides inversées espacées de $4\,\mu m$ et répliquées à partir d'un masque composé de multi-couches $SiO_2/Si_3N_4/SiO_2$ (voir Figure 2.13.a). Lors de l'étape d'anodisation, ils réussirent à initier la gravure à partir des motifs et reproduire le réseau sur une profondeur de $42\,\mu m$ avec des rapports d'aspect proches de 70 (voir Figure 2.13.b).

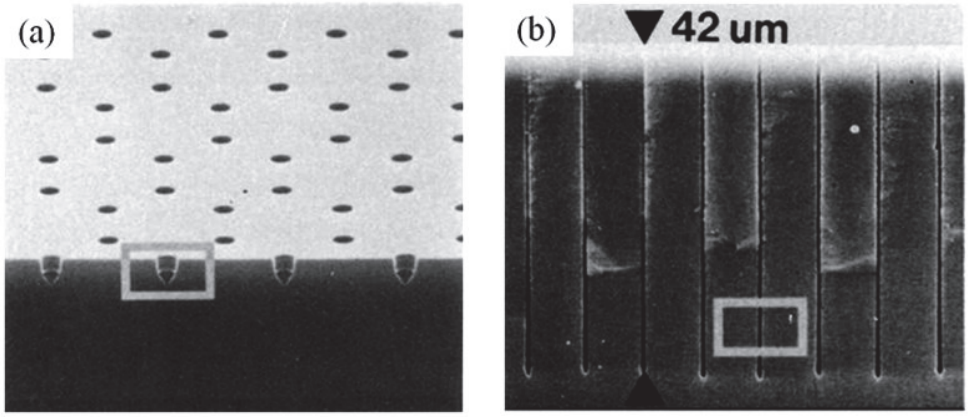


FIGURE 2.13 – Images MEB du premier réseau de pores réalisé à partir de motifs préalablement lithographiés à la surface. a) Avant gravure et b) Après gravure. Selon[11].

Depuis ces travaux précurseurs, le procédé LEE a connu un engouement croissant dans des domaines comme la microélectronique[26], les MEMS[27] ou plus récemment la photonique[28]. C'est une technique adaptée à la fabrication de structures périodiques très anisotropes sur de larges surfaces de silicium. Outre la formation de réseaux de pores, il est possible de graver des géométries de motifs périodiques très spécifiques selon l'application recherchée. A titre d'exemple, des structures en spirales (voir Figure 2.14.a)[29] ou des réseaux de tranchées peuvent être fabriqués par ce procédé (voir Figure 2.14.b)[21].

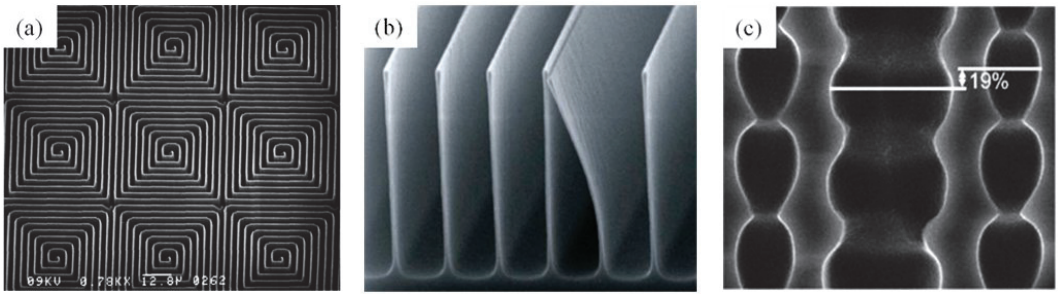


FIGURE 2.14 – Images MEB de structures réalisées par procédé LEE. a) Réseaux de spirale selon[29] ; b) réseaux de tranchées selon[21] ; c)Réseaux de pores modulé dans la profondeur selon[30].

Au niveau de la fabrication de réseaux de pores, cette technique a été essentiellement utilisée dans la gamme micrométrique. Pour être clair, nous emploierons le terme de structures micrométriques pour désigner la périodicité du réseau (ou le pas). En revanche, il est possible d'atteindre des gammes de diamètre de pores plus étendues (typiquement de $\sim 100\,nm$ à quelques microns). Cette technique a notamment été optimisée pour former des réseaux de pores de diamètre

modulables dans la profondeur (voir Figure 2.14.c). Ce type de structure peut être employé comme cristal photonique[31] ou comme membranes fluidiques pour l'étude des transports browniens de particules(cf. Section 1.3.4).

Depuis quelques années, cette technique se généralise à plus grande échelle avec l'apparition de bancs de gravure semi-industriels. Par exemple, les modèles de la compagnie ET & TE® garantissent la possibilité de fabriquer des réseaux de pores sur des plaquettes de silicium de 30 cm de diamètre (wafers 12"). On peut rencontrer un modèle de la compagnie SEMITOOL® à Minatec® qui est en cours d'optimisation pour la fabrication de réseaux de pores micrométriques sur des plaquettes de silicium de 30 cm de diamètre.

2.3.5 Etat de l'art sur la fabrication de structures sub-micrométriques

Le procédé LEE est une technique essentiellement utilisée pour des périodicités de masques micrométriques. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, on est encore loin des périodicités qu'il est possible d'obtenir par anodisation de l'aluminium (typiquement $\sim 150\,nm$)[32]. Schilling et col. en 2005[31] ont été les premiers à référencer une structure photonique de 500 nm de période réalisée par le procédé LEE. On déplore toutefois qu'aucun détail concernant les paramètres de gravure utilisés n'ait été précisé dans ce travail. La seule image de leur structure référencée sur la Figure 2.15.a, rend difficile l'évaluation de la qualité intrinsèque du réseau de pores formé. A titre indicatif, les trous formés perpendiculairement au réseau de pores correspondent à une étape de gravure supplémentaire par FIB.

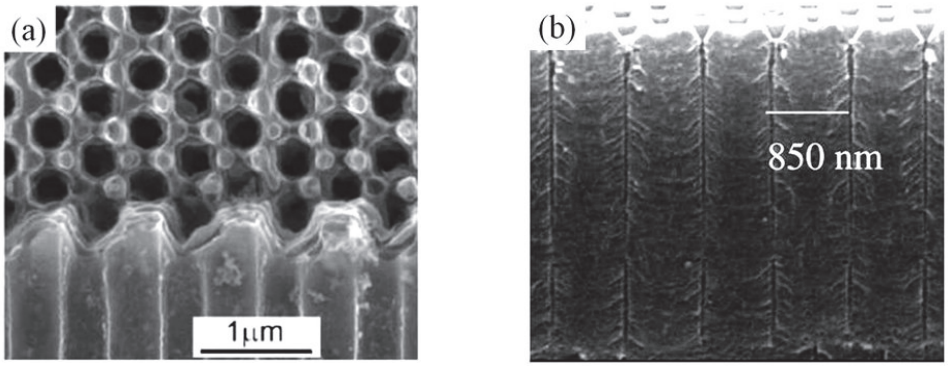


FIGURE 2.15 – Images MEB de structures sub-micrométriques. a) Période de 500 nm selon[31]. et b) Période de 850 nm selon[33].

Plus récemment en 2010, Hippo et col.[33] ont réalisé des structures de 850 nm de période à partir de gravures assistées d'un champ magnétique extérieur. La

finalité de leur étude était de montrer que le champ appliqué permettait de réduire les dimensions des pores en augmentant la focalisation des porteurs de charges dans le silicium. Comme on peut le voir sur la Figure 2.15.b, ces réseaux sub-micrométriques sont caractérisés par une mauvaise qualité des flancs gravés.

2.4 Verrous et perspectives

Une question pertinente serait de se demander pour quelles raisons si peu de travaux expérimentaux s'intéressent à la fabrication de structures sub-micrométriques.

D'un point de vue technologique, la photo-lithographie UV majoritairement utilisée dans les laboratoires ne permet pas de descendre sous des résolutions de motifs de l'ordre de $1\,\mu m$. L'accès à des techniques de lithographie haute résolution a réellement commencé à se démocratiser dans les années 2000, ce qui pourrait expliquer le manque de réalisations à l'échelle sub-micrométrique. De plus, les techniques de lithographies haute résolution (type FIB ou faisceaux électroniques) ont le désavantage d'avoir des coûts en équipement élevés, ainsi que des temps en écriture particulièrement longs (cf. Section 1.3.4).

Le verrou majeur peut probablement s'expliquer par les difficultés à réaliser des réseaux de pores sans défauts dans la gamme sub-micrométrique. Pour bien comprendre, il est important de positionner les problématiques auxquelles nous allons être confrontés.

Une première limite à la fabrication de structures denses tient compte de considérations géométriques. Lors de la réalisation de structures sub-micrométriques, nous devrons être capable de former des réseaux de pores avec des diamètres $< 1\,\mu m$. Dans un article de 1997 intitulé "The limits of Macropores array fabrication"[34], Lehmann a montré que le diamètre stable de formation des pores dans le régime autorégulé était fonction de la résistivité employée. Par exemple, un échantillon de résistivité de $\sim 0,1 \Omega.cm$, permet de former des pores de $\sim 300\,nm$ de diamètre[34]. En extrapolant ces résultats sur un masque de périodicité légèrement supérieure et proche de $350\,nm$, ces résistivités seraient adaptées à la formation de réseaux de pores de densités proches de $8\,pores.\mu m^{-2}$[13] A une échelle moindre, l'emploi de résistivités $< 1\,\Omega.cm$ serait adapté à la formation de réseaux de pores de diamètre $< 1\,\mu m$ dans le régime autorégulé.

Une seconde limite va être liée à la dégradation de la qualité des pores formés à partir de résistivités modérément élevées[11]. En effet, ces phénomènes de surgravure sont inhérents à une mauvaise focalisation des lignes de courant à la pointe des pores, due à des largeurs de ZCE trop petites par rapport à la périodicité des masques. Une bonne règle de sélection considère que la formation de réseaux de pores sans défaut à partir d'un masques de périodicité de $1\mu m$, requiert d'utiliser des substrat de résistivité de $\sim 1\,\Omega.cm$[21]. De même, pour former un réseau de pores sub-micrométriques de périodicité de $0,75\,\mu m$, il faudrait utiliser une résistivité de $0,75\,\Omega.cm$. En revanche, cette règle ne tient pas compte d'éventuels phénomènes de transfert de charges par claquage qui peuvent apparaître dans ces gammes de résistivité[34]. C'est pour cette raison que ce paramètre devient fondamental et critique lors de la réalisation de réseaux de pores

sub-micrométriques. Il va être primordial d'utiliser des résistivités parfaitement ajustées afin d'adapter tous les points précédents et afin de limiter au maximum l'apparition de défauts dans les murs.

Dans le cadre de cette thèse, nos gravures vont être réalisées à partir de plusieurs périodicités de masques ($1\,\mu m$ à $350\,nm$) et pour une gamme ciblée de résistivités ($0,07\,\Omega.cm$ à $1\,\Omega.cm$). De plus, nous devrons correctement adapter chaque paramètre de gravure impliqué dans les mécanismes de dissolution autorégulés du silicium (tension de cellule, densité de courant, illumination, concentration en acide fluorhydrique). La réalisation de structures sub-micrométriques a pour but final d'être intégrée dans un protocole de fabrication de membranes à forte densité de nano-canaux en silicium.

Bibliographie

[1] A. Uhlir. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell Syst Tech J*, 35(2) :333–356, 1956.

[2] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57(10) :1046, 1990.

[3] E. Mery. *Intégration du silicium poreux dans des microsystèmes fluidiques : application aux laboratoires sur puce*. PhD thesis, 2006.

[4] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi. Porous silicon : a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 38(1-3) :1–126, 2000.

[5] M. C. F. Chang. High-performance inductors integrated on porous silicon. *IEEE Electron Device Letters*, 26(2) :93–95, 2005.

[6] T. Pichonat and B. Gauthier-Manuel. A porous silicon-based ionomer-free membrane electrode assembly for miniature fuel cells. *Fuel Cells*, 6(5) :323–325, 2006.

[7] R. A. Bley, S. M. Kauzlarich, J. E. Davis, and H. W Lee. Characterization of silicon nanoparticles prepared from porous silicon. *Chemistry of Materials*, 8(8) :1881–1888, 1996.

[8] S. Létant and M. J. Sailor. Detection of HF gas with a porous silicon interferometer. *Advanced Materials*, 12(5) :355–359, 2000.

[9] C. Mazzoleni and L. Pavesi. Application to optical components of dielectric porous silicon multilayers. *Applied Physics Letters*, 67(20) :2983, 1995.

[10] F. Duerinckx, I. Kuzma-Filipek, K. V. Nieuwenhuysen, G. Beaucarne, and J. Poortmans. Simulation and implementation of a porous silicon reflector for epitaxial silicon solar cells. *Prog Photovolt Res Appl*, 16(5) :399–407, 2008.

[11] Volker Lehmann. *Electrochemistry of Silicon*, volume 3. Wiley-VCH, 2002.

[12] G. Bomchil, A. Halimaoui, I. Sagnes, P.A. Badoz, I. Berbezier, P. Perret, B. Lambert, G. Vincent, L. Garchery, and J.L. Regolini. Porous silicon : material properties, visible photo- and electroluminescence. *Applied Surface Science*, 65-66(0) :394 – 407, 1993.

[13] V. Lehmann, R. Stengl, and A. Luigart. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Materials Science and Engineering B*, 69-70 :11–22, 2000.

[14] A. Slimani, A. Iratni, J.-N. Chazalviel, N. Gabouze, and F. Ozanam. Experimental study of macropore formation in p-type silicon in a fluoride solution and the transition between macropore formation and electropolishing. *Electrochimica Acta*, 54(11) :3139–3144, 2009.

[15] C. Kittel. Introduction to solid state physics. *American Journal of Physics*, 25(5) :330, 2005.

[16] R. H. Wilson. A model for the current-voltage curve of photoexcited semiconductor electrodes. *Journal of Applied Physics*, 48(10) :225, 1977.

[17] W. J. Albery, P. N. Bartlett, A. Hamnett, and M. P. Dare-Edwards. The transport and kinetics of minority carriers in illuminated semiconductor electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 128(7) :1492–1501, 1981.

[18] J. Jakubowicz. Nanoporous silicon fabricated at different illumination and electrochemical conditions. *Superlattices and Microstructures*, 41(4) :205–215, 2007.

[19] G. Korotcenkov and B. K. Cho. Silicon porosification : State of the art. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(3) :153–260, 2010.

[20] J. Kleimann, P. Linnros and R. Juhasz. Formation of three-dimensional microstructures by electrochemical etching of silicon. *Applied Physics Letters*, 79(11) :1727–1729, 2001.

[21] J. Linnros, X. Badel, and P. Kleimann. Macro pore and pillar array formation in silicon by electrochemical etching. *Physica Scripta*, 126 :72–76, 2006.

[22] P. Kleimann, J. Linnros, and S. Petersson. Formation of wide and deep pores in silicon by electrochemical etching. *Materials Science and Engineering B*, 69 :29 – 33, 2000.

[23] M. J. Madou. *Fundamentals of Microfabrication : The Science of Miniaturization, Second Edition*, volume 22. CRC Press, 2002.

[24] V. Lehmann. The physics of macroporous silicon formation. *Thin Solid Films*, 255(1-2) :1–4, 1995.

[25] V. Lehmann. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(2) :653, 1990.

[26] V. Lehmann. A novel capacitor technology based on porous silicon. *Thin Solid Films*, 276(1-2) :138–142, 1996.

[27] C. Luo, X. Liu, R. Poddar, J. Garra, A. P. Gadre, E. V. Keuren, T. Schneider, R. White, J. Currie, and M. Paranjape. Fabrication of a beam-mass structure using single-step electrochemical etching for micro structures (seems). *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 10(3) :580–588, 2006.

[28] J Schilling, F Müller, S Matthias, R B Wehrspohn, U Gösele, and K Busch. Three-dimensional photonic crystals based on macroporous silicon with modulated pore diameter. *Applied Physics Letters*, 78(9) :1180, 2001.

[29] G. Barillaro. Electrochemical etching in HF solution for silicon micromachining. *Sensors and Actuators A : Physical*, 102(1-2) :195–201, 2002.

[30] S. Matthias, F. Müller, and U. Gösele. Controlled nonuniformity in macroporous silicon pore growth. *Applied Physics Letters*, 87(October) :6–8, 2005.

[31] J. Schilling, J. White, A. Scherer, G. Stupian, R. Hillebrand, and U. Gösele. Three-dimensional macroporous silicon photonic crystal with large photonic band gap. *Applied Physics Letters*, 86(1) :011101, 2005.

[32] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, and T. Tamamura. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 71(19) :2770, 1997.

[33] D. Hippo, Y. Nakamine, K. Urakawa, Y. Tsuchiya, H. Mizuta, N. Koshida, and S. Oda. Formation mechanism of 100-nm-scale periodic structures in silicon using magnetic-field-assisted anodization. *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(No. 9) :7398–7402, 2008.

[34] V. Lehmann and U. Grüning. The limits of macropore array fabrication. *Thin Solid Films*, 297(1-2) :13–17, 1997.

Chapitre 3

Formation de réseaux de pores sub-micrométriques

Introduction

Ce chapitre est consacré à la réalisation de réseaux sub-micrométriques de pores par le procédé LEE. Les structures que nous présentons sont caractérisées par des densités de 1 jusqu'à $8\,pores.\mu m^{-2}$ et sont actuellement à l'état de l'art pour la formation de réseaux de pores sub-micrométriques par ce procédé de gravure.

La première partie décrit les étapes technologiques de préparation des échantillons avant la gravure électrochimique. Dans le Chapitre 2, nous avons vu que la formation de réseaux de pores par gravure électrochimique nécessite une étape de lithographie préalable. Les motifs périodiques sont initialement définis sur une couche de SiO_2, puis répliqués sous forme de pyramides inversées directement sur le substrat. Ainsi, dès le début de la gravure, les lignes de courant seront focalisées à la pointe des pores. Par la suite, une adaptation correcte des paramètres de gravure permettra de former des pores fins et profonds dans le régime autorégulé (Voir Figure 3.1).

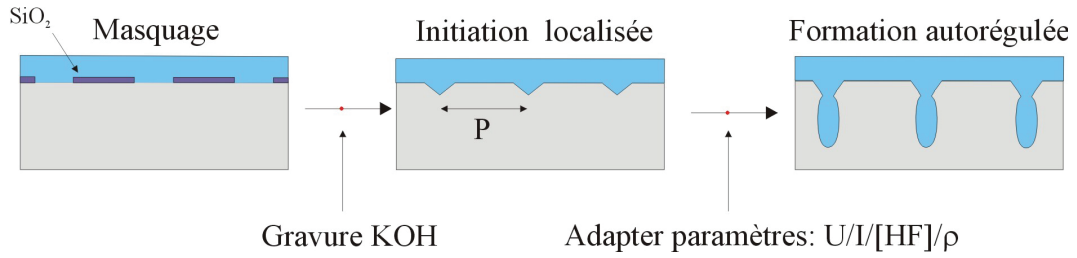


FIGURE 3.1 – Stratégie et verrous rencontrés lors de la fabrication de structures sub-micrométriques.

Dans le cadre de notre partenariat avec le LTM, nous avons réalisé trois types de masques de périodicité $1\,\mu m$, $750\,nm$ et $500\,nm$. Nous détaillerons dans un premier temps les étapes de préparation des échantillons depuis la réception des plaquettes jusqu'à leur intégration dans le banc d'anodisation développé au laboratoire. Par la suite, des exemples de gravure réalisés à partir des 3 types de masques seront présentés en précisant l'ensemble des paramètres expérimentaux utilisés. Pour finir, nous montrerons des résultats de formation de pores à partir de masques de périodicité de $450\,nm$ et $350\,nm$ réalisés par insolation holographique (partenariat INL, équipe photonique).

La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à la compréhension des principaux paramètres de gravure intervenant dans la formation des pores. Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre 2, la formation de réseaux structurés s'obtient lorsque la condition d'électropolissage $J_{tip} = J_{ps}$ est réalisée à la pointe des pores. Nous verrons que des paramètres comme le courant de gravure (à travers l'illumination), la tension et la concentration en acide fluorhydrique,

doivent être parfaitement adaptés, afin d'initier le régime d'électropolissage dans des conditions optimales.

La troisième partie est exclusivement consacrée à l'étude du rôle primordial de la résistivité du silicium. Nous verrons que la formation de réseaux de pores sub-micromériques nécessite d'ajuster très précisément ce paramètre. Le but final étant de former correctement tous les pores, tout en limitant les défauts dans les murs. Chaque masque de périodicité donnée, sera caractérisé dans une gamme de résistivité optimale qui permet de former des réseaux de pores avec très peu de défauts. Nous mettrons également en avant les difficultés à réaliser des réseaux de pores à partir de masques de périodicités $< 300\,nm$.

Enfin, nous décrirons deux régimes de gravure alternatifs qui permettront de former des réseaux de pores plus fins en diamètres que dans le régime photo-assisté (typiquement $< 200\,nm$). Nous verrons que les morphologies finales de ces structures pourraient offrir des perspectives intéressantes pour la fabrication de réseaux de pores toujours plus denses.

3.1 Matériels, méthodes et résultats de gravure

3.1.1 Lithographie et préparation des échantillons

Dans le cadre du projet SYNODOS, nous avons bénéficié de l'expertise de deux partenaires pour la réalisation de masques à motifs périodiques sub-micrométriques : Le laboratoire du LTM et l'équipe photonique de l'INL. Une forte interaction a été nécessaire durant cette thèse pour optimiser au mieux les choix de masques, ainsi que les protocoles à adopter pour faciliter la fabrication finale des membranes (cf. Chapitre 4). Nous allons à présent introduire brièvement les procédés de Nano-imprint et d'insolation holographique qui seront décrits plus en détails dans l'Annexe A.

Nano-imprint (collaboration laboratoire du LTM)

Le principe de cette technique est de venir répliquer par pression thermo-mécanique, des motifs définis à partir d'un moule maître dur en silicium, sur une fine couche d'un matériau polymère déposé sur la surface du substrat à lithographier. L'avantage du procédé développé au LTM est de pouvoir répliquer les motifs sur une plaquette de silicium de $10cm$ (voir Figure 3.2.a).

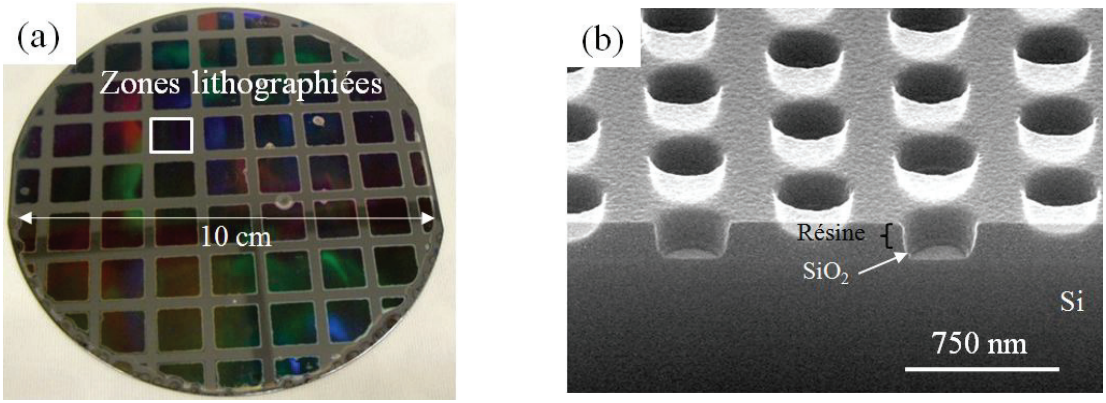


FIGURE 3.2 – (a) Photographie d'une plaquette de silicium de $10cm$ lithographiée par techniques de Nano-imprint au LTM. (b) Image MEB d'un réseau périodique de trous de $750nm$ de période composé d'une multicouche composée de SiO_2 $\sim 50\,nm$) et de résine ($\sim 200\,nm$).

Dans le cadre de cette thèse, les lithographies ont été réalisées sur des plaquettes de silicium poli-optiques d'épaisseur $\sim 425\mu m$, additionnées d'une couche de silice (SiO_2) de $\sim 50nm$ d'épaisseur. Ces couches ont été réalisées par voie thermique ou par dépôt PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). La présence de la couche de SiO_2 est importante dans ce procédé car elle permet de protéger le réseau périodique de trous lors de la formation des pyramides

inversées par gravure KOH avant l'étape de gravure électrochimique.

A la fin de l'étape d'impression suivie de deux étapes de gravure plasma (cf. Annexe A), les motifs périodiques sont définis sur nos substrats par des zones ouvertes dans le silicium (trous) et des zones protégées par une double couche de SiO_2 et de résine (voir Figure 3.2.b). Notre collaboration avec le LTM a permis de répliquer trois types de masques utilisés pour nos gravures. Pour rester clair, nous emploierons le terme de masque pour définir une géométrie de motifs prédéfinie. Chaque masque sera défini par le diamètre d'un trou, le pas entre deux trous (ou la période) et l'arrangement des motifs (carré ou hexagonal) :

- Masque de type A : trous de $400\,nm/$ pas de $1\,\mu m/$ arrangement carré.
- Masque de type B : trous de $375\,nm/$ pas de $750\,nm/$ arrangement hexagonal.
- Masque de type C : trous de $250\,nm/$ pas de $500\,nm/$ arrangement hexagonal.

Insolation holographique (INL, équipe photonique)

Le principe de cette technique est de venir insoler à l'aide d'un laser de longueur d'onde adéquate, une résine photosensible présente sur la surface du silicium à lithographier. Pour cela, le faisceau laser traverse un système d'ondes incidentes et réfléchies qui entraine la création d'un réseau holographique sur la surface du substrat. De manière similaire au procédé de nano-imprint, les motifs lithographiés sont définis sur une double épaisseur de résine et de silice. Il faut noter que la technique d'insolation holographique manque encore à ce jour d'homogénéité pour reproduire les motifs sur de larges surfaces de silicium ($\sim 1cm^2$). Il a cependant l'avantage de pouvoir facilement réaliser des réseaux de motifs caractérisés par des périodes $< 500nm$.

Protocole de préparation des échantillons

Comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre 2, il est nécessaire de répliquer les motifs sous forme de pyramides inversées à partir d'une étape de gravure KOH. Par ce biais, les lignes de courant seront focalisées de manière plus efficace à la pointe des pores dès le début de la gravure.

Dans un premier temps, les plaquettes de silicium lithographiées sont nettoyées sous plasma oxygène en utilisant un appareil MRC51®. Cette étape permet d'enlever le film de résine utilisé comme couche de réplication lors des procédés

de lithographie. Les paramètres utilisés sont respectivement, en termes de puissance du générateur, temps de dépôt, et pression dans l'enceinte : $100W$, $6min$ et $200mTorr$. Les plaquettes sont ensuite plongées dans une solution de KOH concentrée à 30% en masse et à une température de $80°C$ pendant $90s$. Ces paramètres ont été optimisés pour former les pyramides inversées en utilisant une couche protectrice de SiO_2 d'épaisseur $\sim 50nm$, qui n'a pas le temps d'être totalement dissoute (voir Figure 3.3). Pour finir, les plaquettes de $100mm$ sont découpées en carrés de $2,2cm$ de côté à l'aide d'une scie disco® dans le but de pouvoir les intégrer à la cellule d'anodisation électrochimique.

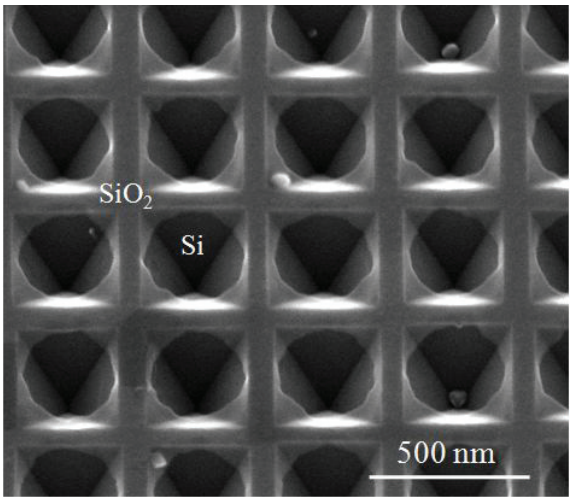


FIGURE 3.3 – Images MEB d'un réseau périodique de pyramides inversées formées après une étape de gravure KOH. Sur cette image, on peut voir que le masque de SiO_2 définissant les motifs lithographiés n'est pas totalement dissout lors de cette étape de gravure.

3.1.2 Description du banc d'anodisation

La cellule d'anodisation utilisée au laboratoire est composée d'un réservoir en téflon d'une capacité de $400\,cm^3$ (voir Figure 3.4.a). A la base de la cellule, une ouverture cylindrique de $2\,cm^2$ permet de mettre la face avant de l'échantillon (i.e. la face contenant les motifs) en contact avec la solution. La face arrière de l'échantillon est soutenue par une plaque métallique circulaire trouée en son centre.

Par ce biais, il va être possible d'éclairer la face arrière du substrat afin de générer les paires électrons-trous dans le silicium (cf. Section 2.2.2). La cellule d'anodisation est étanchéifiée à l'aide d'un joint placé du côté de la face avant de l'échantillon. La plaque métallique, qui joue le rôle d'anode, est connectée à la borne positive d'un générateur externe. La cathode est composée d'une contre

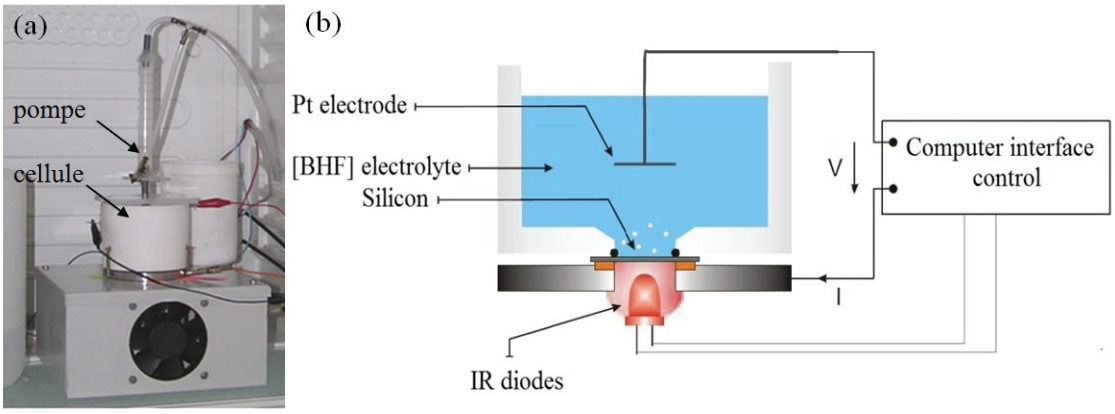


FIGURE 3.4 – Banc d'anodisation électrochimique utilisé dans le cadre du projet. (a) Photographie de la cellule en téflon qui accueille l'échantillon à graver ; (b) Représentation schématique de la cellule de gravure couplée au système de pilotage informatisé.

électrode de platine.

Cette électrode ferme le circuit électrique composé d'un ampèremètre placé en série avec le générateur de tension. Pour la source lumineuse, nous utilisons une matrice de diodes infrarouge de longueur d'onde $850\,nm$ qui émettent à une puissance maximale de $1,5W$.

L'intensité lumineuse, la tension appliquée et le photo-courant sont pilotés par un interfaçage logiciel externe. L'intensité lumineuse est ajustée automatiquement à partir d'une consigne en courant imposée par l'utilisateur. L'ensemble de la cellule d'anodisation est placée dans un réfrigérateur tempéré à $15°C$ pour éviter toute dérive thermique qui perturberait la gravure (cf. Section 3.2.3).

3.1.3 Mode opératoire et protocole de gravure

Avant d'intégrer la cellule de gravure, les échantillons sont plongés dans une solution d'acide fluorhydrique à 5%. Cette étape permet de dissoudre le masque de SiO_2 utilisé comme couche de transfert lors de l'étape de lithographie (cf. Figure 3.3). Nous venons ensuite gratter, à l'aide d'un eutectique Indium-Gallium, la zone de contact entre le silicium et la plaque métallique pour réaliser un bon contact ohmique (zone orange sur la Figure 3.4.b).

Les solutions utilisées pour les gravures sont composées d'acide fluorhydrique tamponné (Merck®-Ammonium fluoride etchant AF $87,5-12,5$). Expérimentalement, nous avons constaté que ces solutions permettent de former des pores de diamètre inférieur aux solutions plus courantes composées d'acide fluorhydrique non tamponnée. Dans le protocole de préparation, le reste de la solution est composé par un mélange eau désionisée/éthanol dans un rapport 3 :1. L'éthanol est utilisé pour garantir la mouillabilité de la solution à l'intérieur des pores et limiter la présence de bulles. Dans l'ensemble du manuscrit, les concentrations en acide fluorhydrique tamponné utilisées (noté BHF par simplification) seront exprimées en pourcentage volumique. Pour la réalisation des gravures, nous avons principalement utilisé deux solutions notées [HF1] et [HF2] respectivement à 7% et $4,6$% en pourcentage volumique.

Dans le mode de gravure que nous utilisons, la tension de cellule et la consigne en courant sont maintenues constantes pendant une durée d'anodisation définie par l'utilisateur. A la fin de la gravure électrochimique, les échantillons sont clivés et observés à l'aide d'un microscope Inspect F® de la marque FEI.

3.1.4 Résultats de formation de structures sub-micrométriques

Sur la Figure 3.5, nous présentons des réseaux de pores formés à partir des masques de type A, B et C du LTM. Ces résultats correspondent à un choix

adapté de chaque paramètre de gravure que nous discuterons dans les deux prochaines sections. Nous considérons que les structures sont correctement gravées lorsque tous les pores sont reproduits à partir des motifs initiaux.

Nous avons également veillé à obtenir des réseaux de pore homogènes en profondeur, en diamètre et avec très peu de défauts sur les flancs. Les durées d'anodisation sont fixées à $2000s$ pour obtenir des profondeurs gravées de $\sim 20\,\mu m$. Cela correspond à des vitesses de gravure de $\sim 0,5\,\mu m.min^{-1}$. Nous verrons dans la Section 3.2.3 que la vitesse de dissolution du silicium va varier avec la concentration en acide fluorhydrique utilisée.

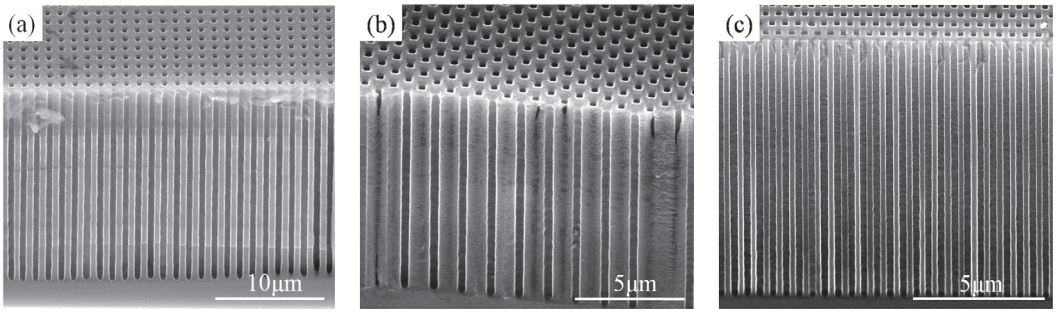


FIGURE 3.5 – Images MEB de vue en coupe de réseaux sub-micrométriques de pores réalisés par gravure électrochimique à partir des masques de type A, B et C. Le diamètre des pores, la périodicité du masque et la résistivité du substrat sont respectivement : (a) $\sim 550\,nm$, $1\,\mu m$, $0,76\,\Omega.cm$, (b) $\sim 350\,nm$, $750\,nm$, $0,35\,\Omega.cm$, (c) $\sim 270\,nm$, $500\,nm$, $0,15\,\Omega.cm$[1].

Les structures que nous présentons sont caractérisées par leurs spécificités géométriques exprimées en termes de densité et de diamètre des pores. Les paramètres de gravure sont exprimés en terme de résistivité/ tension appliquée/ densité de courant et solution de BHF utilisée :

- Masque de type A :

  Spécificités géométriques : $1\,pore.\mu m^{-2}/ \sim 550\,nm$.

  Paramètres de gravure : $0,76\Omega.cm/3V/4mA.cm^{-2}/[HF2]$.

- Masque de type B :

  Spécificités géométriques : $2\,pores.\mu m^{-2}/ \sim 350\,nm$.

  Paramètres de gravure : $0,35\Omega.cm/3V/4,5mA.cm^{-2}/[HF2]$.

- Masque de type C :

  Spécificités géométriques : $4\,pores.\mu m^{-2}/ \sim 270\,nm$.

  Paramètres de gravure : $0,15\Omega.cm/3V/4mA.cm^{-2}/[HF2]$.

La Figure 3.6.a montre que nous avons pu correctement former un réseau de pores à partir d'échantillons lithographiés par insolation holographique pour une période de 450nm (réseau carré). Il s'agit du premier réseau de pores formé pour une période $< 500\,nm$ à partir du procédé LEE. Pour les périodes inférieures, les étapes de post insolation (voir Annexe A) ne sont pas encore optimisées et les motifs ne sont pas homogènes sur l'ensemble de la surface du silicium. Sur des premiers essais réalisés à $350\,nm$, nous avons cependant réussi à former les pores sur des zones où les motifs étaient bien définis au départ (voir Figure 3.6.b).

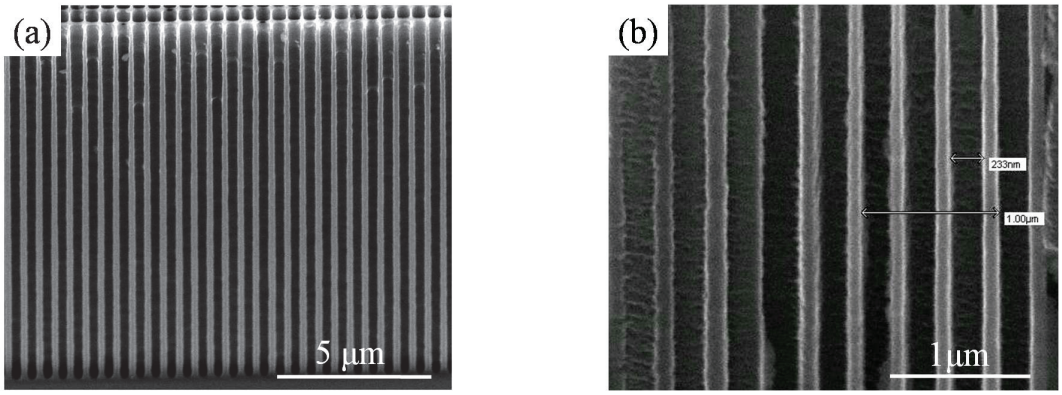


FIGURE 3.6 – Images MEB de vue en coupe de structures sub-micrométriques réalisées par gravure électrochimique à partir de lithographies holographiques. Le diamètre des pores, les périodes et les résistivités sont respectivement : (a) $\sim 270\,nm$, $450\,nm$, $0,15\Omega.cm$, (b) $\sim 230\,nm$, $350\,nm$, $0,07\,\Omega.cm$.

Les structures présentées ici ont nécessité d'adapter correctement les paramètres de gravure pour former les pores dans des conditions stables. Pour cela, il a été primordial de s'intéresser à la physique de formation des pores afin d'anticiper et éviter certains mauvais choix de paramètres. Il faut noter que ces structures résultent néanmoins de plusieurs mois de travaux et d'une expertise développée au laboratoire depuis quelques années.

3.2 Etude expérimentale du rôle des différents paramètres de gravure

Comme nous l'avons introduit dans le Chapitre 2, la répartition des lignes de courant n'a aucune raison d'être parfaitement équivalente au niveau de chaque motif à graver. La formation homogène de tous les pores nécessite alors de focaliser suffisamment de lignes de courant à la pointe des pyramides inversées, afin d'obtenir la condition d'électropolissage.

3.2.1 Courants de gravure et électropolissage à la pointe

Lors d'une expérience de porosification, le pourcentage de la surface gravée va être proportionnel à la densité de courant, notée J (correspondant au courant mesuré divisé par la surface de la cellule). Dans le cas d'une gravure initiée à partir de pyramides inversées, la dissolution du silicium a exclusivement lieu à la pointe des motifs lithographiés[2]. De plus, lorsque les pores se forment dans le régime autorégulé, la densité de courant à la pointe satisfait la relation $J_{tip} = J_{ps}$. A partir de ces considérations, nous pouvons écrire :

$$\frac{J}{J_{ps}} = \% \text{ surface gravée} = \frac{\text{Aire Gravée}}{\text{Aire de la cellule}} \tag{3.1}$$

On admet généralement que dans les conditions idéales d'autorégulation, les pores formés ont une section tubulaire[1]. Pour un réseau de pores de diamètre d et de densité D, la relation (3.1) devient :

$$\frac{J}{J_{ps}} \approx D\,\frac{\pi\, d^2}{4} \tag{3.2}$$

Par cette relation simple, on voit ici que le diamètre des pores d va dépendre de la densité de courant J imposée dans le circuit. La densité de pores peut facilement être calculée à partir de la géométrie du réseau lithographié (carré, hexagonal). Dans nos expériences, nous travaillons généralement au niveau d'un plateau sur la caractéristiques $J = f(V)$ (Zone II sur la Figure 2.8 du Chapitre 2). De ce fait, la dissolution du silicium est limitée par l'apport de trous. Cela revient à imposer et fixer le courant par l'intensité lumineuse de la source. L'observation de la morphologie finale des pores va donner une indication sur la densité de courant à la pointe des pores.

Cas où $J_{tip} < J_{ps}$

Lorsque les courants de gravure sont trop faibles, certains pores ne bénéficient plus de suffisamment de lignes de courant qui les maintiennent dans un régime de dissolution autorégulée. La condition d'électropolissage définie par $J_{tip} = J_{ps}$ n'est alors plus effective à la pointe des pores. Cela se traduit d'un point de vue morphologique par l'observation de phénomènes dit de "dying" (voir Figure 3.7), qui sont caracterisés par une diminution progressive du diamètre de certains pores jusqu'à leur arrêt[3]. Lors d'une gravure, la proportion du nombre de pores arrêtés donne une indication sur les niveaux de courants de gravure.

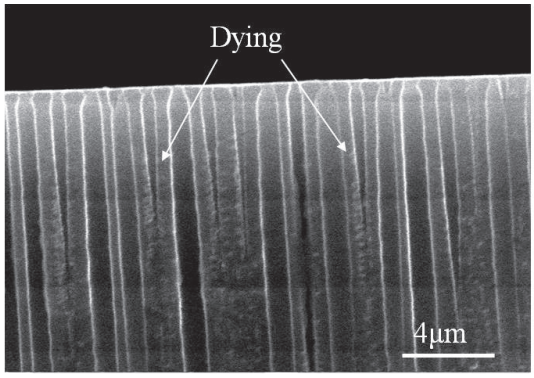


FIGURE 3.7 – Image MEB d'un réseau de pores mal formés dues à des courants de gravure trop faibles et ne satisfaisant pas à la condition $J_{tip} = J_{ps}$.

Cas où $J_{tip} = J_{ps}$

Lorsque la densité de courant est suffisante pour obtenir la condition $J_{tip} = J_{ps}$ à la pointe des pores, le régime d'autorégulation est amorcé et tous les pores se forment de manière homogène (i.e. absence de phénomènes de dying). Dans ce régime de gravure, le diamètre des pores formés est dicté par l'équation (3.2). Nous avons vérifié la validité de cette règle sur deux échantillons gravés dans des conditions expérimentales identiques ($\rho = 0,15\Omega.cm/U = 3V/masqueB/[HF1]$). Le premier échantillon a été gravé à $4mA.cm^{-2}$ et a permis d'obtenir des pores de $\sim 270\,nm$ (voir Figure 3.8.a). Le deuxième échantillon a été gravé à $8mA.cm^{-2}$ et a permis de former des pores de $\sim 390\,nm$ (voir Figure 3.8.b).

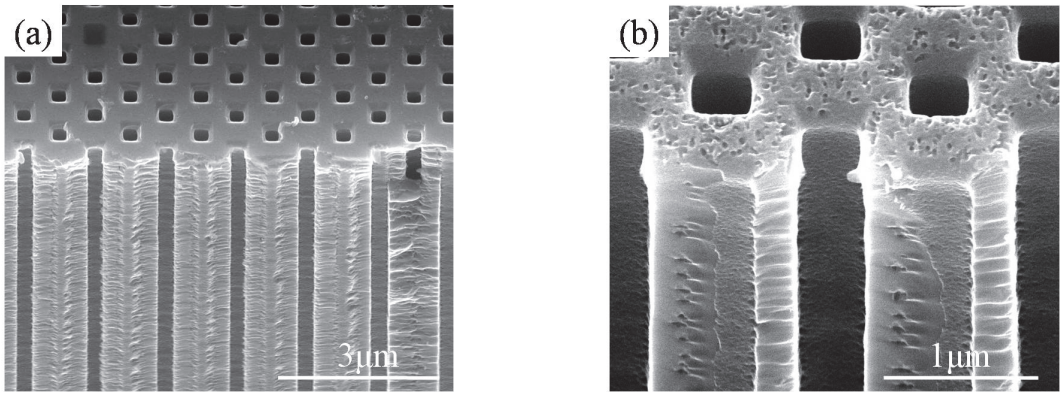


FIGURE 3.8 – Dépendance du diamètre de pores en fonction de la densité de courant imposée dans le circuit pour deux échantillons gravés dans des conditions identiques ; ($\rho = 0,15\,\Omega.cm/U = 3V/masqueB/[HF1]$). (a) Gravure à $4mA.cm^{-2}$ pour former des pores de $\sim 270\,nm$. (b) Gravure à $8mA.cm^{-2}$ pour former des pores de $\sim 390\,nm$.

3.2.2 Rôle de l'illumination

Dans le procédé d'anodisation du silicium de type N, l'intensité lumineuse est un paramètre fondamental car il permet de photo-générer les trous libres nécéssaires à la dissolution du silicium. Il est important de sélectionner correctement la longueur d'onde de la source afin de fournir suffisamment de lignes de courant à la pointe des pores.

Cependant, l'absorption des photons doit se faire loin de l'interface afin de ne pas générer les paires électrons-trous au niveau du réseau de pores (i.e. traverser l'épaisseur du substrat de $\sim 425\,\mu m$). Dans ce cas extrême, les trous libres ne seraient pas déviés à la pointe du pore mais directement dans les murs. Cela aurait pour conséquence de favoriser la formation de pores transversaux. Nous rencontrerons ce type de problématique dans la Section 4.2.4 lors de la formation de réseaux de pores à partir de membranes préalablement amincies.

Profondeur de pénétration

Dans ce projet, nous avons effectué les gravures à partir d'une matrice de diodes de longueur d'onde de $850\,nm$ et de $1,5W$ de puissance lumineuse. En utilisant la loi de Beer-Lambert, il est possible de calculer la variation de flux de photons incidents $\Phi_0(\lambda)$ dans le silicium en fonction de la profondeur x[4] :

$$\Phi_0(\lambda, x) = \Phi_0(\lambda)\,(1 - R(\lambda))\mathrm{e}^{-\alpha(\lambda)\,x}, \tag{3.3}$$

où $\Phi_0(\lambda, x)$ et le flux lumineux à la profondeur x, $R(\lambda)$ le coefficient de réflexion de la lumière à l'interface air/silicium et $\alpha(\lambda)$ le coefficient d'absorption de la lumière dans le matériau. Nous avons tracé sur la Figure 3.7 la variation de Φ_0

en fonction de la profondeur x pour la source de $850\,nm$. Les coefficients d'absorption $\alpha(\lambda)$ et de réflexion $R(\lambda)$ sont des constantes données par des abaques[5].

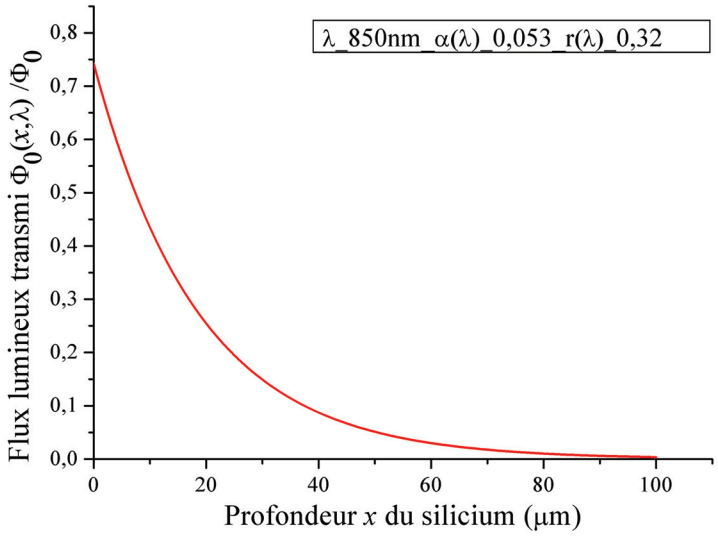


FIGURE 3.9 – Intensité du flux lumineux de longueur d'onde $850\,nm$ dans le silicium.

Cette courbe montre que la génération des paires électrons-trous (correspondant à l'absorption des photons) est effective sur les premiers $100\,\mu m$ du matériau. Sur une épaisseur de silicium de $450\,\mu m$, les porteurs de charges sont générés loin de l'interface et ne vont pas diffuser dans les murs.

Longueur de diffusion

La génération des porteurs de charges libres loin de l'interface silicium/électrolyte peut limiter la valeur du photo-courant à la pointe de pores. Une source idéale doit être suffisamment puissante pour fournir les trous nécessaires à la gravure des structures (i.e. générer le régime $J_{tip} = J_{ps}$ à la pointe). Pour que cette étude soit complète, il faudrait tenir compte de la longueur de diffusion des porteurs de charges dans le silicium. La longueur de diffusion des trous est une grandeur qui varie en fonction de la durée de vie des porteurs[6]. En revanche, la durée de vie des porteurs reste plus délicate à déterminer car différents processus de recombinaisons peuvent entrer en jeu[4]. Ce paramètre, qui va dépendre de la qualité intrinsèque des plaquettes de silicium, nécessiterait d'être mesuré expérimentalement.

Oxydation thermique Vs oxydation plasma

Préalablement à l'étape de lithographie, nous fournissons à nos partenaires du LTM des plaquettes de silicium oxydées. Ce film d'une épaisseur de $\sim 50\,nm$ est utilisé comme couche de transfert durant l'étape de Nano-imprint (voir Annexe A). En début du projet, les oxydations des plaquettes étaient réalisées par voie thermique dans un four porté à une température de $1000°C$ sous flux d'oxygène (CIME-Nanotech). Or, lors de l'étape d'anodisation électrochimique, nous n'arrivions pas à générer suffisamment de trous pour promouvoir la condition d'autorégulation à la pointe des pores.

Nous avons attribué cette raison à la diminution de la durée de vie des porteurs de charges lors de l'oxydation à haute température, probablement due à des phénomènes de dislocation ou d'ajouts d'impuretés[4]. Actuellement, nous utilisons une technique de dépôt de SiO_2 par un procédé plasma de type PECVD qui ne limite pas la génération de photo-courant lors de l'étape de gravure.

3.2.3 Rôle de la composition de l'électrolyte

Afin de caractériser les solutions utilisées lors de nos gravures, nous avons mesuré des caractéristiques $J = f(V)$ sur un même substrat de silicium non lithographié, pour différentes concentrations en BHF. Ces résultats ont mis en avant une variation de la densité de courant d'électropolissage J_{ps} avec la concentration en BHF utilisée. Nous avons reporté sur la Figure 3.10, la variation de J_{ps} en fonction du volume en BHF ajouté à la solution de départ. Cette expérience a été réalisée pour des faibles concentrations en BHF, car le système de mesure du banc de gravure est limité pour des courants maximums de $16 mA.cm^{-2}$.

Ces résultats obtenus à partir de nos solutions sont cohérents avec des précédents travaux réalisés pour des solutions plus concentrées et composées d'acide fluorhydrique non tamponné[3]. La variation de J_{ps} en fonction de la concentration en acide fluorhydrique notée [C], peut se décrite selon une loi empirique de type Arrhenius de la forme :

$$J_{ps} = A[C]^{\frac{3}{2}}\, \mathrm{e}^{-\frac{E_a}{k\,T}}. \tag{3.4}$$

Les autres paramètres définissent des énergies d'activation et des constantes expérimentales. L'équation (3.4) nous montre également pourquoi l'utilisation d'une enceinte thermostatée est nécessaire afin d'éviter toute dérive de J_{ps} avec la température.

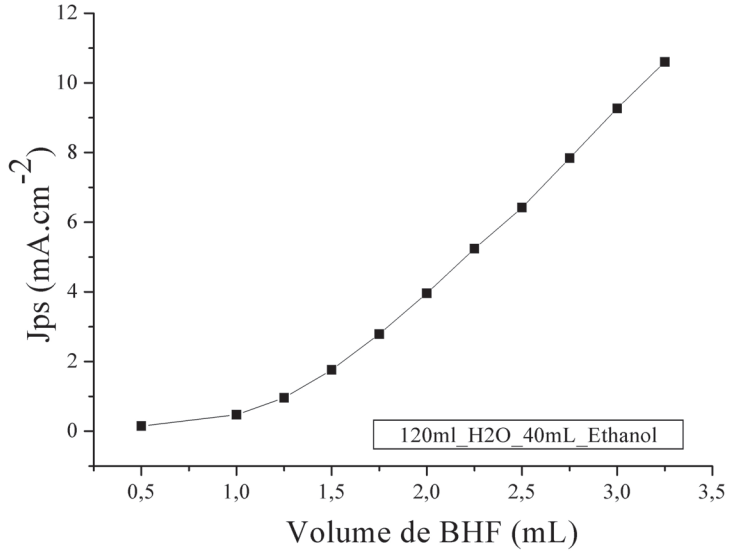


FIGURE 3.10 – J_{ps} en fonction du volume en acide fluorhydrique tamponnée ajouté à la solution de gravure.

Nous avons vu dans la Section 2.2.3, que le régime d'électropolissage produit une couche d'oxyde intermédiaire sur l'ensemble de la surface. L'épaisseur de cette couche est contrôlée par l'alternance entre la réaction d'oxydation tétravalente et la cinétique de dissolution du SiO_2 par les ions HF et HF_2^-[3].

On peut comprendre qualitativement que pour les faibles concentrations en ions HF et HF_2^-, la cinétique de dissolution du SiO_2 sera plus lente. La couche intermédiaire de SiO_2 va être plus épaisse, ce qui aura pour conséquence de diminuer la densité de courant d'électropolissage J_{ps}. Cette relation étroite entre la concentration en acide fluorhydrique et la densité d'électropolissage J_{ps} va jouer un rôle important. Lors d'une gravure, le choix de la concentration doit être spécifiquement adapté pour promouvoir la condition $J_{ps} = J_{tip}$ à la pointe des pores. A gravure équivalente, l'utilisation de solutions moins concentrées demandera moins de courant à appliquer dans le circuit (pour maintenir le rapport J/J_{ps} constant).

Expérimentalement, l'équivalence en termes de densités de courant J_1 et J_2 entre deux solutions de concentrations différentes $[C_1]$ et $[C_2]$, peut s'établir en couplant les équations (3.2) et (3.4) :

$$J_2 = \left(\frac{[C_1]}{[C_2]}\right)^{\frac{3}{2}} J_1. \tag{3.5}$$

Soit, appliquée aux concentrations utilisées de $[HF1]$ et $[HF2]$ on obtient :

$$J_{[HF2]} = 0,54\, J_{[HF1]}. \tag{3.6}$$

Pour vérifier cette règle, nous avons effectué plusieurs gravures d'un échantillon de résistivité $\sim 0,5\,\Omega.cm$ via le masque de type B pendant $2000s$. A partir de la solution de $[HF1]$, nous avons correctement formé des pores de $\sim 450\,\mu m$ de diamètre à $4V/6mA.cm^{-2}$. Nous avons obtenus sensiblement les mêmes diamètres dans la solution de $[HF2]$ à $4V/3,5mA.cm^{-2}$. Le calcul du rapport des courants nous a permis de valider la relation (3.6). Cette règle reste vraie dans le cas où les deux solutions sont de même nature chimique.

Vitesse de gravure

La vitesse de dissolution d'un pore V_g dans le régime autorégulé se calcule par le rapport entre la densité de courant à la pointe J_{ps} et la quantité totale d'atomes de silicium dissoute[3] :

$$V_g = \frac{J_{ps}}{\nu\, e\, N_{si}}, \tag{3.7}$$

où ν est la valence de la réaction, e la charge élémentaire $(1.6 \times 10^{-19}C)$ et N_{si} la densité atomique du silicium $(5 \times 10^{22}cm^{-3})$. La valence de la réaction dans le régime d'autorégulation est toujours mesurée entre 2 et 4[3]. Cette valeur opte en faveur du modèle de dissolution du silicium qui alterne entre réactions divalentes $(\nu = 2)$ et réactions tétravalentes $(\nu = 4)$[3]. Cette relation montre que la vitesse de gravure varie linéairement en fonction du courant d'électropolissage. Par recoupement avec la relation (3.5), on peut montrer que le rapport de vitesse de gravure V_{g_1} et V_{g_2} pour les solutions de $[HF1]$ et $[HF2]$ peut s'écrire :

$$\frac{V_{g_2}}{V_{g_1}} = \left(\frac{[HF2]}{[HF1]}\right)^{\frac{3}{2}} = 0,54. \tag{3.8}$$

Le rapport de vitesse de gravure est ici équivalent au rapport de courant imposé lors de la gravure. Sur les deux échantillons précédents, la profondeur des pores gravé dans $[HF1]$ a été mesurée à $\sim 30\,\mu m$. Dans la solution de $[HF2]$, la profondeur des pores a été mesurée à $\sim 19\,\mu m$ pour une durée d'anodisation équivalente de $2000s$. Cela correspond à un rapport de $0,63$ qui est légèrement supérieur à la valeur de $0,54$ évaluée dans la relation (3.8). Cette règle reste cependant très qualitative et relativement approchée. En effet, nous n'avons pas tenue compte des phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores[3] qui devraient faire l'objet de travaux ultérieurs au sein du laboratoire.

3.2.4 Rôle de la tension

Pour comprendre l'effet de la tension sur la formation des pores, nous avons gravés différents échantillons de résistivité $0,15\,\Omega.cm$ pendant $2000s$ à partir du

masque de type B pour une plage de $0,5V$ à $4V$. Par des mesures au microscope optique de la profondeur des pores, nous en avons déduit la vitesse de gravure en fonction du potentiel appliqué que nous avons reportée sur la Figure 3.11.

Pour les tensions $< 2\,V$, les pores formés sont larges et peu profonds. Cette physionomie est caractéristique d'une gravure où la condition d'autorégulation $J_{ps} = J_{tip}$ n'est pas atteinte. Une explication raisonnable peut être que les champs électriques dans la ZCE sont trop faibles pour faciliter les transferts de charges par réaction d'oxydation à la pointe des pores.

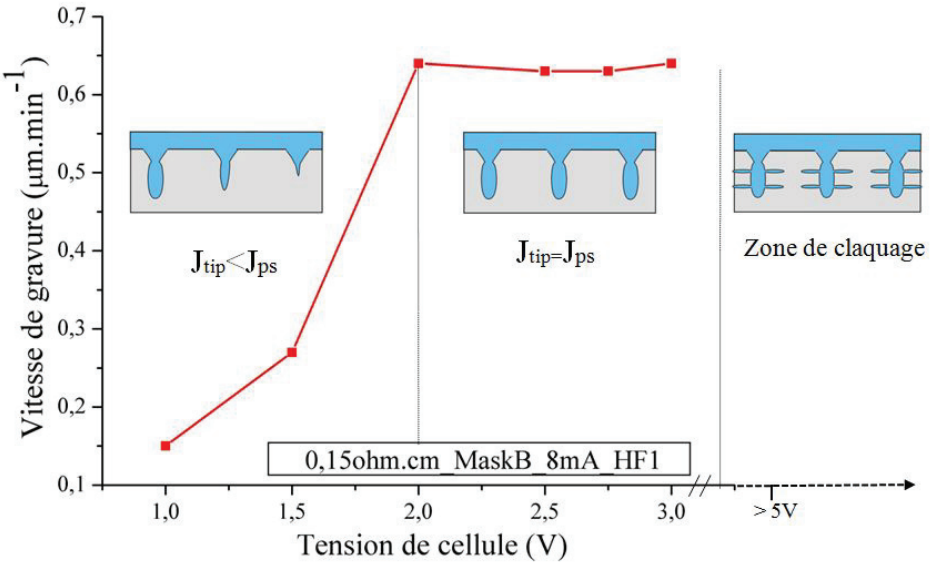


FIGURE 3.11 – Vitesse de gravure en fonction de la tension de cellule appliquée. Il est important d'appliquer une tension suffisante ($2\,V$ dans cet exemple) pour atteindre un plateau caractéristique du régime d'électropolissage à la pointe des pores ($J_{ps} = J_{tip}$). Pour des tensions toujours croissantes(en général au-delà de $5\,V$), l'augmentation des champs électriques à l'interface va favoriser l'apparition de pores transversaux dans les murs.

A partir de $2\,V$, la vitesse de gravure est maximale et tend vers un quasi plateau caractéristique du régime d'autorégulation (J_{ps} atteint à la pointe des pores). Comme nous l'avons vu dans la section précédente, la vitesse de gravure va dépendre uniquement de la valeur de J_{ps} indépendamment de la tension appliquée. Augmenter la tension au-delà n'a pas d'intérêt car cela favorise l'apparition de pores transversaux dans les murs. Les champs électriques plus élevés dans la ZCE peuvent être à l'origine de mécanismes de transfert de charges par claquage[3]. Dans ce cas précis, les électrons sont directement injectés dans la bande de conduction du silicium par des processus d'ionisation par avalanche ou par transfert tunnel[3].

C'est pour cette raison que lors d'une gravure, il est judicieux d'ajuster la tension à une valeur minimale qui génère le régime autorégulé. Les gammes de tensions que nous utilisons majoritairement sont comprises entre $3V$ et $4V$. On voit néanmoins que les interprétations sur le rôle de la tension sont phénoménologiques et doivent faire l'étude de travaux approfondis.

3.3 Etude spécifique de la résistivité du silicium

3.3.1 Conséquence sur les diamètres des pores

Nous avons vu dans la Section 3.2.1, qu'il est nécessaire d'imposer une densité de courant J suffisante afin de correctement former tous les pores. Pour cela, il existe une densité de courant minimale noté J_m qui permet d'initier le régime autorégulé à la pointe des pores. A partir de l'équation (3.2), un diamètre minimal de formation des pores noté d_m va être associé à la densité de courant J_m. Comme nous l'avons introduit dans le Chapitre 2, les diamètres minimaux de formation de pores stables d_m vont être fonction de la résistivité du silicium employée[7].

Nous avons quantifié les diamètres de pores d_m qu'il était possible de graver à partir de la gamme de résistivité modéré dont nous disposions (voir Figure 3.12). Pour cela, de nombreux essais de gravure ont été répétés sur chaque échantillon de résistivité donnée afin d'obtenir la condition ou tous les pores se forment correctement ($J_{ps} = J_{tip}$). Les diamètres d_m associés ont été mesurés sur une moyenne de plusieurs pores par l'intermédiaire du microscope électronique à balayage.

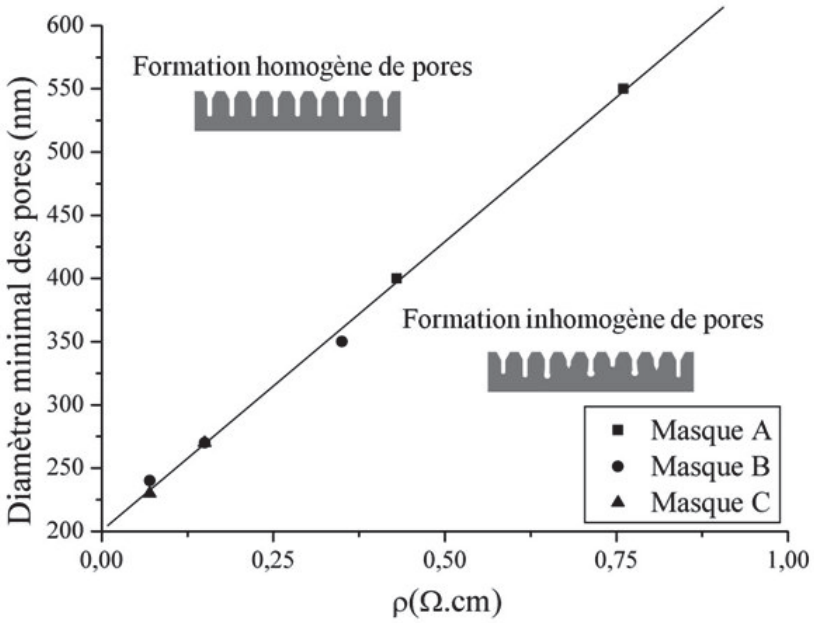


FIGURE 3.12 – Diamètre minimal de formation des pores en fonction de la résistivité du silicium employée. Une diminution du diamètre en dessous de d_m conduit à un régime de formation instable de pores (phénomènes de dying). Au-delà de d_m, le régime d'autorégulation est produit et le diamètre des pores est contrôlé par le courant imposé dans le circuit.

Résultats

Nous avons observé que le diamètre des pores variait linéairement avec la résistivité du silicium employée. En revanche, l'influence du masque sur le diamètre d_m n'a pas été approfondie dans cette étude. Pour les résistivités de $0,07\,\Omega.cm$ et $0,15\,\Omega.cm$, nous avons sensiblement obtenu les mêmes diamètres de pores d_m à partir des masques de type B et de type C.

A partir de l'ensemble des résultats, nous avons déduit une relation empirique qui relie d_m et la résistivité ρ du silicium définie par :

$$d_m = 450 \times \rho + 220. \tag{3.9}$$

Il faut noter que cette relation est exclusivement valable dans nos conditions expérimentales. Notamment en termes d'électrolyte nous avons toujours utilisé les solutions tamponnées en acide fluorhydrique qui permettent d'obtenir des diamètres plus petits que pour des solutions d'acide fluorhydriques non tamponnées.

3.3.2 Améliorer la qualité des structures à partir du modèle SCR

Les résultats expérimentaux obtenus sur la Figure 3.12 donnent un premier aperçu des résistivités à employer en fonction de la périodicité du masque sélectionné. Par exemple, pour les masques de périodes $< 750\,nm$, il est possible de former correctement les pores à partir de résistivités $< 1,2\,\Omega.cm$. En revanche, ce type de résultat souligne qu'il semble impossible de former des pores inférieurs à $220\,nm$. Sur cette seule limitation géométrique, il serait possible de fabriquer des réseaux de pores de périodicités de masques $< 250\,nm$ par procédé LEE.

Cependant, comme nous l'avons introduit dans les limites de cette technique de gravure (cf. Section 2.3.5), l'emploi de résistivités trop faibles va tendre à dégrader la qualité des structures par l'apparition de pores transversaux dans les murs[7]. Or, la présence de ces défauts n'est pas compatible avec l'objectif final lié à la fabrication de membranes nanofluidiques structurées.

Modèle SCR

Suite à ce constat, nous avons entrepris d'analyser la relation qui existe entre l'apparition des défauts dans les murs et la résistivité du substrat utilisée. C'est en 1991 que Zhang et col.[8] proposèrent une explication dans laquelle ils relièrent la présence de ces défauts à une largeur de ZCE trop faible.

Pour étayer ce propos, considérons une géométrie simple à deux pores espacés d'une distance P. Lorsque les ZCE qui entourent chaque pore ne se recouvrent pas, il apparait un espace libre qui ne va pas correctement dévier les lignes de courant qui peuvent diffuser dans les murs (voir Figure 3.13.a). Dans le cas inverse, lorsque les ZCE qui entourent chaque pores se recouvrent (Figure 3.13.b), la déviation des lignes de courant à la pointe des pores est optimale (voir Figure 3.13.b), avec pour conséquence de limiter la presence de defauts dans les murs.

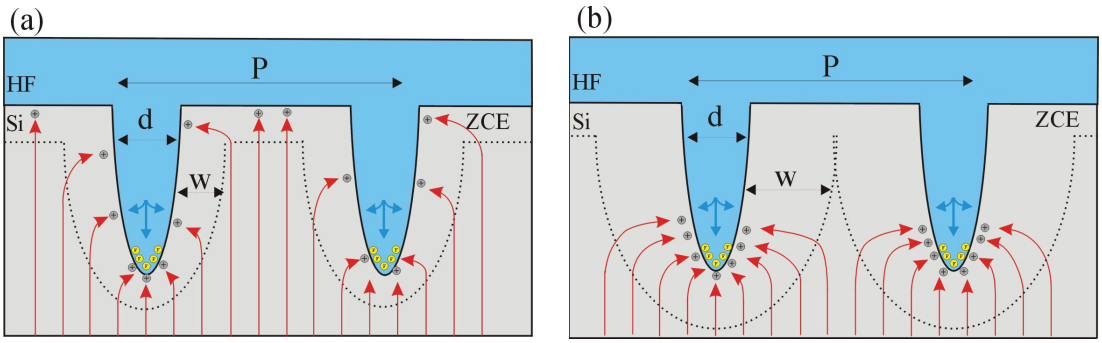


FIGURE 3.13 – Représentation schématique de la répartition des porteurs de charges à l'approche du réseau de pores : (a) dans un cas de non recouvrement des ZCE, et (b) dans un cas de recouvrement des ZCE.

Nous avons estimé la largeur W théorique des ZCE de notre gamme de résistivité afin de la comparer aux géométries des masques A, B et C que nous utilisons. Comme nous l'avons introduit dans la Section 2.1.2, l'interface silicium/électrolyte peut être modélisée par une jonction Schottky.

En physique des semiconducteurs, la largeur théorique W_{th} de la ZCE se calcule à partir de l'équation de Poisson qui lie les charges libres au potentiel en tout point du matériau et peut s'exprimer sous la forme[9] :

$$W_{th} = \sqrt{\frac{2\,\varepsilon_0\,\varepsilon_{si}\,(V+\Phi)}{\mathrm{e}\,N_d}}, \tag{3.10}$$

où $\varepsilon_0\,\varepsilon_{si}$, est la permittivité du silicium et Φ est la hauteur de barrière de potentiel. Cette équation est fondamentale car elle relie le dopage N_d, la largeur de la zone de charge d'espace W_{th} et la tension V appliquée. Cette relation montre bien que l'emploi de substrats de résistivité plus faible (i.e. N_d plus élevé) contribue à diminuer la largeur W_{th}. Afin de donner un ordre d'idées, nous avons calculé sur la Figure 3.14 la largeur W_{th} dans la gamme de résistivité utilisée pour une tension appliquée de $3V$ (valeur typiquement employée dans nos gravures). Le seul paramètre inconnu ici est la valeur de la barrière de potentiel Φ. Afin de rester cohérent avec certains travaux déjà publiés, nous avons fixé Φ entre $0,1V$ et $1V$[3], [10].

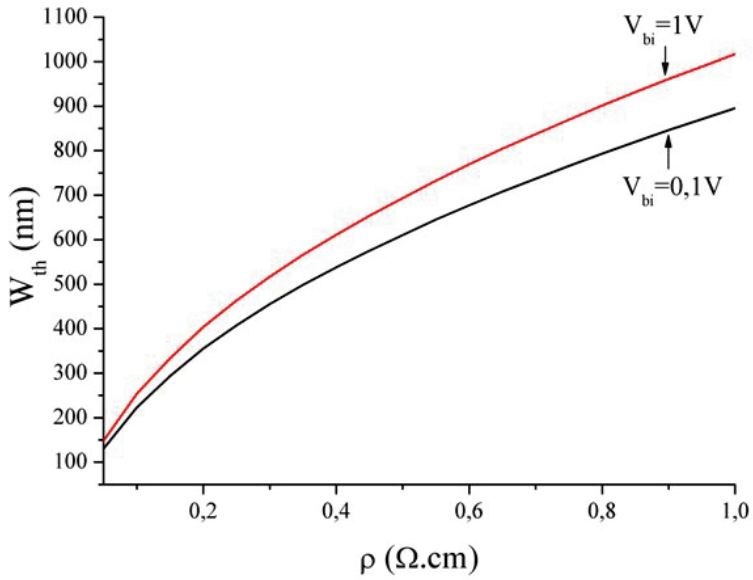


FIGURE 3.14 – Largeur théorique de la zone de charge d'espace en fonction de la résistivité du silicium.

La plus grande distance séparant deux pores voisins sera différente en fonction de la répartition géométrique des motifs sur chaque masque (carré, hexagonale). Dans notre modèle de recouvrement des ZCE[11][3], il nous a semblé pertinent d'inclure le diamètre des pores dans les paramètres d'ajustement. Pour cela nous avons modélisé de manière simple la zone de charge d'espace comme circulaire à deux dimensions.

Nous avons alors évalué la largeur de ZCE minimale W_{min} (en nm) nécessaire pour recouvrir totalement les murs séparant deux pores voisins en fonction de la période P (en nm) et le diamètre d d'un pore (en nm). Pour un réseau carré, nous avons :

$$W_{min} \approx \frac{\sqrt{2}}{2} \times P - \frac{d}{2}. \tag{3.11}$$

Dans le cas d'un réseau hexagonal, la relation entre W_{min}, P et d peut se déterminer à partir de plusieurs considérations géométriques. Après simplification on obtient la relation :

$$W_{min} \approx \frac{\sqrt{3}}{3} \times P - \frac{d}{2}. \tag{3.12}$$

Pour que la condition de recouvrement soit effective, il est important que la largeur théorique W_{th} calculée à partir de l'équation (3.10), soit supérieure à la largeur minimale W_{min}.

Résultats

Afin de valider ce modèle de recouvrement, nous avons gravé des échantillons de différentes résistivités à partir des trois masques dont nous disposions. Une observation des flancs de gravure au microscope électronique nous a donné un aperçu sur la validité de ce modèle.

Expérimentalement, nous avons constaté que l'emploi d'une résistivité de $0,07\,\Omega.cm$ entrainait la formation de pores transversaux à partir du masque de type B (voir Figure 3.15.a). Un calcul effectué à partir de l'équation (3.12) montre que pour une période de $750\,nm$ et des diamètres de $\sim 250\,nm$, la largeur minimale W_{min} doit être supérieure à $\sim 300\,nm$. La largeur théorique W_{th} calculée pour cette résistivité est proche de $\sim 200\,nm$ (cf. Figure 3.14) et ne permet pas un recouvrement des ZCE.

En revanche, l'emploi d'une résistivité de $0,35\,\Omega.cm$ à partir du masque de type B, conduit à la formation de pores de $\sim 370\,nm$ de diamètre sans défauts observables dans les murs (voir Figure 3.15.b). Dans ce cas là, l'élargissement du diamètre conduit à une largeur de ZCE W_{min} de $\sim 250\,nm$. La largeur théorique W_{th} d'un échantillon de résistivité de $0,35\,\Omega.cm$ est proche de $500\,nm$ (cf. Figure 3.14). La condition de recouvrement fixée par l'équation (3.12) est optimale dans ce cas là.

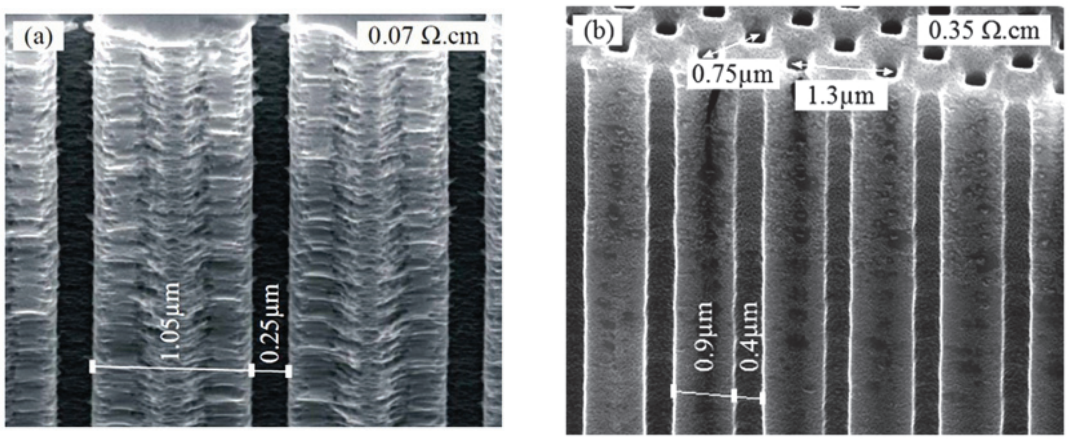


FIGURE 3.15 – Vue en coupe des flancs de gravure de réseaux de pores réalisés à partir du masque de type B. (a) Présence de pores transversaux dans le cas d'un non recouvrement des ZCE sur un échantillon de résistivité $0,07\,\Omega.cm$; (b) Absence de pores transversaux dans le cas d'un recouvrement des ZCE sur un échantillon de résistivité $0,35\,\Omega.cm$.

Lors de la fabrication d'un réseau sub-micrométrique de pores, le choix des résistivités est restreint par une limite supérieure définie par le diamètre d_m de formation des pores (équation (3.9)) et une limite inférieure définie par la condition de recouvrement des ZCE ($W_{th} > W_{min}$).

Cas où le diamètre des pores est défini au départ

Pour bien comprendre, considérons le cas où l'utilisateur désire fabriquer des pores de 300nm de diamètre à partir du masque de type C (période de $500\,nm$). L'équation (3.9) nous montre que les résistivités $> 0,2\,\Omega.cm$ ne sont pas adaptées pour la formation de pores $< 300\,nm$. De plus, l'équation (3.12) nous apprend que la ZCE minimale W_{min} conduisant à un recouvrement doit avoir une largeur de $\sim 130\,nm$. Pour une tension appliquée de $3V$ ($\Phi = 0,1V$), seules les résistivités $> 0,05\,\Omega.cm$ permettent d'obtenir des largeurs W_{th} supérieures à W_{min} (cf. Figure 3.14).

Cas où le diamètre des pores n'est pas défini au départ

Reprenons le même exemple. La gamme de diamètres qu'il est possible de former avec ce masque est fixé par deux paramètres. Le premier paramètre est donné par la résistivité minimale qui permet le recouvrement des ZCE. Soit ici la valeur de $0,05\,\Omega.cm$ déterminée juste avant. Le second paramètre est fixé par la périodicité du masque. Dans ce là, l'équation (3.9) nous apprend qu'il n'est pas possible d'utiliser des résistivités supérieures à $0,62\,\Omega.cm$ qui sont caractérisés par des diamètres de formation de pores minimaux $d_m > 500\,nm$.

3.3.3 Courants de claquage et résistivités

Le mauvais recouvrement des ZCE n'est pas la seule cause qui permette d'expliquer l'apparition de pores transversaux sur nos substrats de résistivités les plus faibles. En dessous de $0,07\,\Omega.cm$, les largeurs de ZCE calculées W_{th} sont $< 200\,nm$ (cf. Figure 3.14) et peuvent conduire à des phénomènes de claquage dans les murs[3]. De manière similaire à des tensions de cellules mal ajustées (cf. Section 3.2.4), les forts champs électriques présents au niveau de la ZCE vont favoriser l'injection d'électrons directement dans la bande de conduction du silicium[3]. Il apparait alors des défauts transversaux dans les directions $< 100 >$ normales à la direction de propagation des pores (voir Figure 3.16).

La proportion de pores transversaux se traduit expérimentalement par une densité de courant parasite noté J_c qui est indépendante du photo-courant J_{photo}. L'estimation de J_c permet d'anticiper la qualité finale du réseau de pores formé.

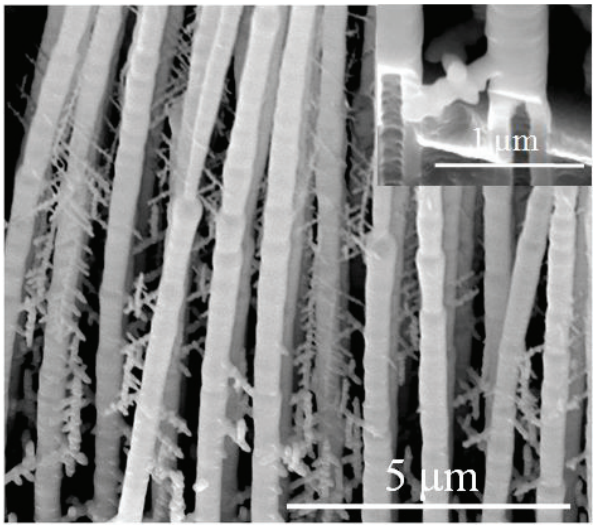


FIGURE 3.16 – Images MEB de pores oxydés thermiquement et libérés du silicium après une étape de gravure KOH (cf. Chapitre 4). Cette technique permet de mettre en avant la présence de défauts transversaux dans les directions $< 100 >$ normales à la direction de propagation des pores.

Par définition, la densité de courant totale J mesurée lors d'une gravure peut être exprimée comme une contribution de la densité de la densité de photo-courant J_{photo}, ainsi que d'une contribution de la densité de courant parasite J_c :

$$J = J_{photo} + J_c \tag{3.13}$$

Une manière de quantifier J_c est de fixer l'illumination (soit le terme J_{photo}) durant la gravure. Pour illustrer ce propos, nous avons enregistré les variations de la densité de courant J pour un échantillon de résistivité $0,07\,\Omega.cm$ sur le masque de type B (Figure 3.17). L'augmentation de la densité de courant pour une illumination constante correspond à l'apparition progressive de pores transversaux le long du pore principal. A partir de ces considérations, on peut estimer qualitativement la densité de courant parasite totale par la relation :

$$J_{final} - J_{initial} \approx J_c \tag{3.14}$$

Cette relation est qualitative et donne une indication sur la présence ou non de pores transversaux. En effet, dans des cas où J_c est négligeable (par l'emploi de résistivités $\sim 1\,\Omega.cm$ par exemple), la densité de photo-courant J_{photo} n'est jamais réellement maintenue constante durant la gravure.

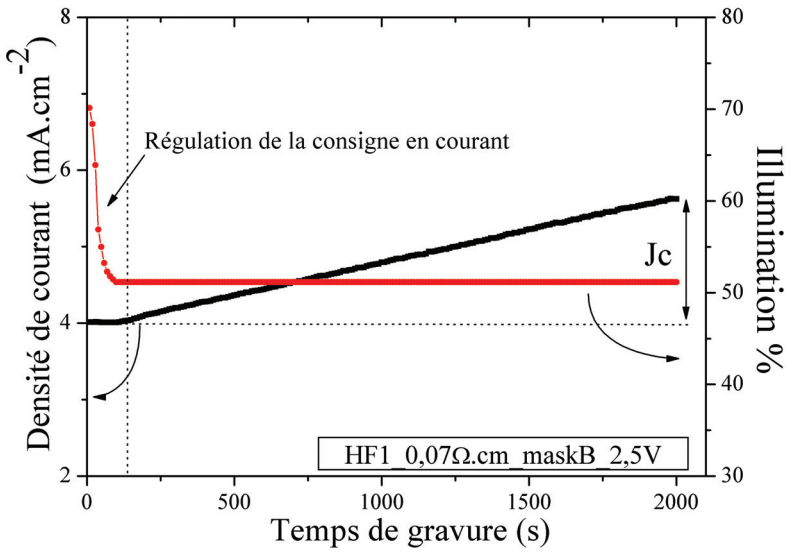


FIGURE 3.17 – Mesure de la densité de courant totale J en fonction du temps de gravure, réalisée sous illumination constante ($\rho \sim 0,07\,\Omega.cm/masqueB$). La variation croissante de la densité de courant J témoigne d'une augmentation de la densité de courant de claquage J_c. D'un point de vue morphologique, cela se traduit par l'apparition de pores transversaux.

Ce graphique illustre le fait que l'utilisation de substrats de résistivité $< 0,07\,\Omega.cm$ conduit inévitablement à la formation de défauts dans les murs. Cependant, sur les premiers essais de gravure réalisés à partir des masques de périodicité $< 500\,nm$ (cf. Figure 3.6.a et 3.6.b), les murs très fins entre les pores présentent peu de défauts observables. L'influence de la périodicité du masque sur la densité de courant de claquage n'a pas été étudiée en profondeur mais pourrait faire l'objet de travaux futurs.

Discussion

On voit tout de même ici que les limites du procédé LEE en terme de formation de réseaux de pores sub-micrométriques sont doublement atteintes pour des échantillons de résistivités $\sim 50\,m\Omega.cm$. D'un côté, nous sommes limités par le diamètre de formation des pores d_m qui semble établi au alentour de $\sim 220\,nm$. D'un autre côté, la qualité des flancs gravés devient critique et incontrôlable sur ces faibles résistivités indépendamment des autres paramètres de gravure.

Dans le mode photo-assisté, il nous semble concevable après ces travaux de pouvoir former des réseaux de pores avec peu de défauts dans les murs pour des périodicités de masques de $300\,nm$. Pour cela, il faudrait une résistivité optimale

proche de $0,07\,\Omega.cm$ (adaptée pour former des diamètres d_m de $\sim 240\,nm$). Pour des résistivités $> 0,25\,\Omega.cm$, les murs entre les pores seraient trop fins, ce qui conduirait à la formation de piliers. Pour des résistivités $< 50\,m\Omega.cm$, les forts courants de claquage entraineraient la formation de réseaux de pores de mauvaise qualité.

Il existe cependant d'autres régimes de gravure qui permettent de fabriquer des pores plus petits en diamètre. D'un point de vue expérimental, aucune modification du banc d'anodisation n'est nécessaire. Nous avons dédié la section suivante à ces régimes alternatifs qui nécessitent d'être envisagés pour que notre étude soit complète.

3.4 Techniques de gravure alternatives

3.4.1 Mode de gravure par claquage

La formation des pores par cette technique s'obtient en appliquant des tensions d'anodisation élevées sans illuminer le substrat. Dans ce cas là, les transferts de charges se font exclusivement à partir de mécanismes par claquage ($J = J_c$). Les diamètres de pores obtenus sont généralement $< 100\,nm$ et dépendent de la tension appliquée ainsi que de la résistivité du silicium.

Dans les quelques essais que nous avons réalisés, les réseaux obtenus ont toujours été caractérisés par des défauts très prononcés le long des murs et par des phénomènes de dédoublement de pores à l'amorce des pyramides inversées (voir Figure 3.18.a). Par cette technique, nous avons cependant pu former des pores de diamètre $< 100\,nm$ (voir Figure 3.18.b). La correction de l'ensemble de ces défauts pourrait toutefois être limitée par l'emploi de résistivités $>> 1\,\Omega.cm$. Cette technique qui reste globalement peut reproductible et difficilement contrôlable, n'aura pas été approfondie dans le cadre de cette thèse.

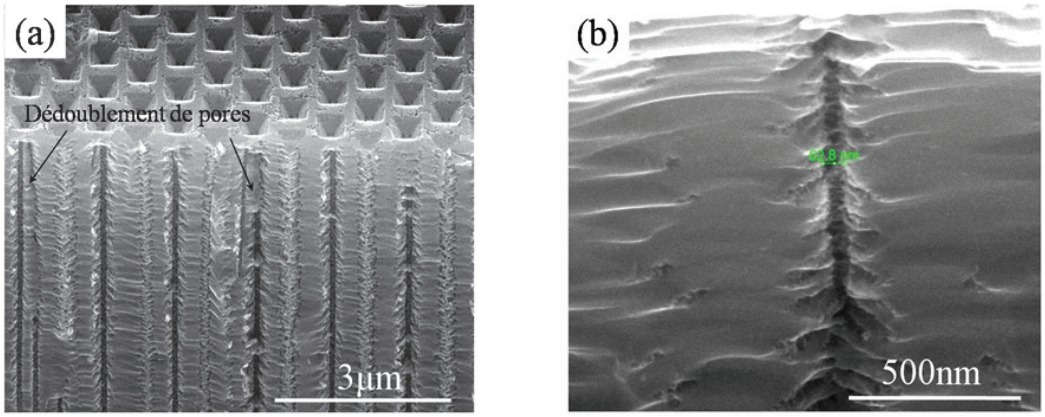


FIGURE 3.18 – Images MEB de vues en coupe de réseaux de pores obtenus par techniques de claquage. Ces structures sont caractérisées par : (a) La présence élevée de défauts dans les murs et par des phénomènes de dédoublement de pores au niveau des motifs. (b) Des diamètres des pores généralement inférieurs à $100\,nm$.

3.4.2 Mode de gravure à petit courant

Dans le mode photo-assisté, nous avons vu que des densités de courants insuffisantes conduisent à l'arrêt progressif des pores (cf. Section 3.2.1). Cependant, pour des densités de courant appliquées très faibles (typiquement $\sim 0,5\,mA.cm^{-2}$), nous avons réussi à correctement former des réseaux de pores homogènes, avec peu de défauts dans les murs (voir Figure 3.19.a). Ces gravures

ont été réalisées sur du silicium de $1\,\Omega.cm$ à partir du masque de type A et pour une solution de 6% en acide fluorhydrique non tamponné. Les faibles densités de courant appliquées, permettent dans ce régime particulier de former des pores de $\sim 200\,nm$ de diamètre (voir Figure 3.19.b), sur une profondeur de $\sim 20\,\mu m$.

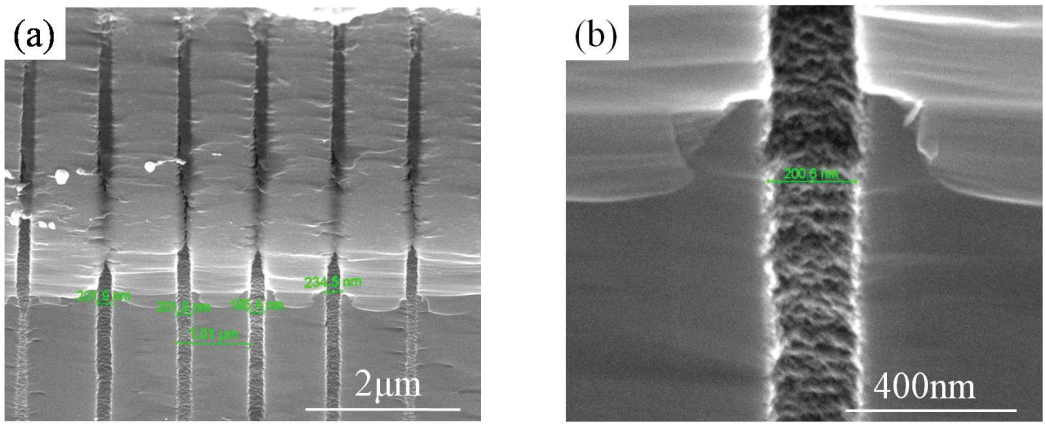


FIGURE 3.19 – Images MEB de vues en coupe de réseaux de pores obtenus par une technique de gravure à petits courants ($\rho \sim 1\,\Omega.cm/masqueA$) : a) Ces structures ne présentent pas de défauts visibles dans les murs et sont très homogènes en diamètres. b) Les faibles courants appliqués (typiquement $0,5\,mA.cm^{-2}$), permettent d'obtenir des pores de $\sim 200\,nm$ de diamètre.

Ces morphologies semblables au mode de gravure photo-assistée, laissent à penser que ce régime est régi par des mécanismes d'autorégulation. Nous n'avons pas recensé à ce jour d'études mentionnant ce mode de gravure particulier. A ces faibles niveaux de courants, il pourrait exister un mécanisme alternant réactions de dissolution divalentes et injection de porteurs par claquage. Ce ne sont cependant que des suppositions qui seront approfondies dans des travaux futurs.

Protocoles de gravure

A la différence de la formation de réseaux de pores dans le mode photo-assistée, les paramètres de gravure ne sont pas maintenus constants au cours du temps. Nous avons constaté qu'une tension de $3V$ est nécessaire pour initier correctement la dissolution du silicium au niveau des motifs (voir Figure 3.20). Or, il est important de diminuer cette valeur durant la gravure (autour de $1V$), pour limiter au maximum l'apparition de pores transversaux. De plus, le maintien d'un régime de dissolution stable requiert d'augmenter les courants de gravure durant l'expérience. Il est important de noter ici que ce régime est sensible à la périodicité du masque. En effet, à partir du masque de type B, les pores arrêtent de se former au-delà d'une profondeur supérieure à $7\,\mu m$ malgré une adaptation des paramètres de gravure avec la densité de pores.

Ces premiers résultats constituent cependant une alternative intéressante pour la fabrication de réseaux de pores de diamètres $< 200\,nm$. Les structures

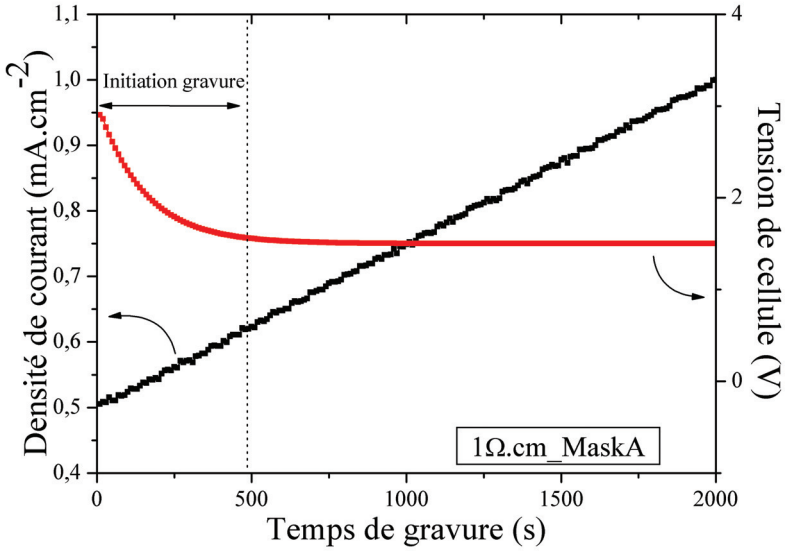


FIGURE 3.20 – Ajustement des paramètres de gravure durant la formation des pores dans le mode petits courants.

obtenues présentent moins de défauts inhérents à la gravure par claquage. Nous allons voir dans le Chapitre 4 que ces réseaux ont été principalement utilisés pour le développement technologique de la fabrication des membranes.

3.5 Conclusion et perspectives

Les travaux présentés dans ce chapitre sont les premiers à formaliser et poser des limites sur l'augmentation des densités de pores au-delà de $1\,pore.\mu m^{-2}$ par le procédé LEE.

Pour réaliser ce type de structures, il est tout d'abord nécessaire d'obtenir la condition d'autorégulation à la pointe des pores $J_{tip} = J_{ps}$. Pour cela, il est important d'ajuster chaque paramètre de gravure intervenant indirectement à travers cette équation (tension de cellule, densité de courant, concentration en acide fluorhydrique...). Cette condition n'est cependant pas suffisante pour réaliser des structures parfaitement tubulaires et sans défauts visibles dans les murs. L'observation de la morphologie finale des structures va donner une indication sur le paramètre de gravure qui n'est pas correctement adapté. L'ensemble des morphologies qui ont été décrites dans ce chapitre sont répertoriées sur la Figure 3.21. Nous avons listé pour chacune d'entre elles, les causes qui peuvent conduire à une mauvaise formation des réseaux de pores.

En parallèle, nous avons montré que la résistivité du silicium joue un rôle primordial dans la formation de réseaux de pores sub-micrométriques. Ce paramètre intervient à la fois sur les diamètres minimaux de formation des pores, ainsi que la qualité des flancs de gravure à travers le recouvrement des ZCE. Compte tenu de nos résultats expérimentaux, il ne semble pas possible de former des pores de diamètres $< 220\,nm$ dans le mode photo-assisté. De plus, les résistivités proches de $\sim 10\,m\Omega.cm$ qui permettent de former ces diamètres vont irrémédiablement conduire à l'apparition de défauts dans les murs.

Pour compléter ce travail, nous avons envisagé d'utiliser des régimes de gravure alternatifs comme le mode dit par "claquage" ou le mode dit à "petits courants". Ces deux modes qui permettent de former des pores $< 200\,nm$ avec des résistivités plus élevées ($\sim 1\,\Omega.cm$), sont instables et moins reproductibles que dans le mode de gravure photo-assisté. Elles présentent cependant des perspectives intéressantes qui nécessiteraient des travaux plus approfondis dans le futur.

Pour conclure, ces travaux ont permis de former des réseaux de pores de densité de $\sim 8\,pores.\mu m^{-2}$, qui constituent à ce jour les meilleurs résultats obtenus par l'emploi du procédé LEE. Ces réseaux de pores peu dispersifs en diamètres et de rapports surface sur volume très élevés vont être recherchés dans le futur pour la fabrication de membranes polarisables performantes. Outre les thématiques tournées autour des sciences séparatives, ces structures peuvent être utilisées pour la fabrication de cristaux photoniques en optique[12], la fabrication de super-capacités en microélectronique[13], voire comme échangeurs thermiques dans les microsystèmes électromécaniques[14].

FIGURE 3.21 – Conséquences de paramètres de gravure mal ajustés sur la morphologie finale des réseaux de pores à l'échelle sub-micrométrique.

Bibliographie

[1] G. Laffite, M. Roumanie, C. Gourgon, C. Perret, J. Boussey, and P. Kleimann. Formation of submicrometer pore arrays by electrochemical etching of silicon and nanoimprint lithography. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(1) :D10–D14, 2011.

[2] V. Lehmann. The physics of macroporous silicon formation. *Thin Solid Films*, 255(1-2) :1–4, 1995.

[3] Volker Lehmann. *Electrochemistry of Silicon*, volume 3. Wiley-VCH, 2002.

[4] M. Sedjil. Modélisation de capteurs de couleur intégrés et développement d'applications. 2000.

[5] http ://pveducation.org/pvcdrom/appendicies/optical-properties-of-silicon.

[6] S. Yassine. Détermination de la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires dans le silicium cristallin par interaction lumière matière. 2009.

[7] V. Lehmann and U. Grüning. The limits of macropore array fabrication. *Thin Solid Films*, 297(1-2) :13–17, 1997.

[8] X. G. Zhang. Mechanism of pore formation on n-type silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(12) :3750, 1991.

[9] C. Kittel. Introduction to solid state physics. *American Journal of Physics*, 25(5) :330, 1957.

[10] P Kleimann, X. Badel, and J. Linnros. Toward the formation of three-dimensional nanostructures by electrochemical etching of silicon. *Applied Physics Letters*, 86(18) :183108, 2005.

[11] X. Badel, R.T. Rajendra Kumar, P. Kleimann, and J. Linnros. Formation of ordered pore arrays at the nanoscale by electrochemical etching of n-type silicon. *Superlattices and Microstructures*, 36(1-3) :245–253, 2004.

[12] J. Schilling, J. White, A. Scherer, G. Stupian, R. Hillebrand, and U. Gösele. Three-dimensional macroporous silicon photonic crystal with large photonic band gap. *Applied Physics Letters*, 86(1) :011101, 2005.

[13] V. Lehmann. A novel capacitor technology based on porous silicon. *Thin Solid Films*, 276(1-2) :138–142, 1996.

[14] T. Pichonat and B. Gauthier-Manuel. A porous silicon-based ionomer-free membrane electrode assembly for miniature fuel cells. *Fuel Cells*, 6(5) :323–325, 2006.

Chapitre 4

Technologie de fabrication de membranes en silicium

Introduction

Ce chapitre, essentiellement technologique, traite des étapes de fabrication des membranes sub-micrométriques à partir des réseaux de pores réalisés par procédé LEE.

Dans un premier temps, nous verrons que la fabrication de la membrane impose une étape de gravure profonde sur la face arrière du substrat afin de libérer le réseau de pore. Nous allons décrire un procédé de gravure chimique (KOH) qui est couramment utilisé pour former des membranes fines en silicium. Les dimensions spécifiques de nos structures vont cependant poser des problèmes technologiques au niveau des étapes de masquage et des étapes de gravure de la face arrière. Nous verrons notamment que la densité élevée de pores fragilise la résistance mécanique des membranes. Cela rend d'autant plus critique le contrôle de l'arrêt de la gravure KOH à l'approche des structures.

Nous présenterons par la suite des stratégies alternatives au contrôle de l'ouverture du réseau de pores en discutant des avantages et des inconvénients liés à chacune d'entres elles. Cette section illustrera le développement technologique qu'il reste à réaliser afin de fabriquer des membranes sub-micrométriques de manière fiable et reproductible sur de grandes surfaces.

Ces travaux préliminaires nous ont permis de réaliser des premières membranes à partir des réseaux de pores de $750\,nm$ et $1\,\mu m$ de période sur des surfaces de $\sim 0,1\,mm^2$. Nous verrons qu'il est possible de réduire les diamètres des pores $< 100\,nm$ en ajoutant une dernière étape d'oxydation thermique. Pour finir, les membranes polarisables que nous présentons seront positionnées vis-à-vis des travaux proposés dans la littérature avec les perspectives futures qu'il reste à réaliser.

4.1 Technologies et verrous autour de l'ouverture des réseaux de pores

4.1.1 Description du procédé de fabrication des membranes par gravure chimique

Les structures sub-micrométriques présentées dans le Chapitre 3 sont caractérisées par une profondeur de $\sim 20\,\mu m$ (notée e sur la Figure 4.1.a). Les échantillons de silicium que nous utilisons ont une épaisseur L de $\sim 450\,\mu m$. La libération du réseau de pores va donc nécessiter de graver l'épaisseur du silicium restante $L - e$ à partir de la face arrière, soit ici $430\,\mu m$. Une telle épaisseur à graver requiert l'utilisation d'une technique de gravure profonde. Seuls les procédés de gravure chimiques[1][2] et de gravure plasma (type DRIE) permettent de graver des centaines de micromètres de silicium en quelques heures [3][4].

Dans ce projet de thèse, nous avons privilégié l'utilisation de la gravure chimique KOH, utilisée pour la formation des pyramides inversées avant la gravure électrochimique (cf. Section 2.3.2). C'est un procédé faible coût, facile à mettre en œuvre et couramment utilisé pour la fabrication de membranes non structurées en silicium. En 2005, Kumar et col.[1] ont adapté cette technique de gravure pour fabriquer des membranes structurées à partir d'un réseau de pores de périodicités micrométriques. Le protocole global de fabrication qu'ils ont utilisé peut se décrire en trois étapes majeures :

- Etape de protection : Après la formation du réseau de pores, l'échantillon est oxydé thermiquement sur toute sa surface pour recouvrir les pores d'une couche de SiO_2 d'épaisseur désirée. Le SiO_2 présent sur la face arrière est par la suite dissout dans une solution d'acide fluorhydrique pour libérer le silicium (voir Figure 4.1.b).
- Etape de gravure : Une zone non protégée de la face arrière du substrat est gravée dans une solution de KOH qui dissout préférentiellement les plans $< 100 >$ du silicium (voir Section 2.3.1). La vitesse de gravure du silicium est fonction de la concentration en KOH et de la température de la solution. La gravure est stoppée lorsque les calottes de SiO_2 sont libérées du substrat (voir Figure 4.1.c).
- Etape d'ouverture des structures : L'échantillon est plongé dans une solution d'acide fluorhydrique afin de déboucher complètement la membrane par dissolution de la couche de SiO_2 protectrice (voir Figure 4.1.d).

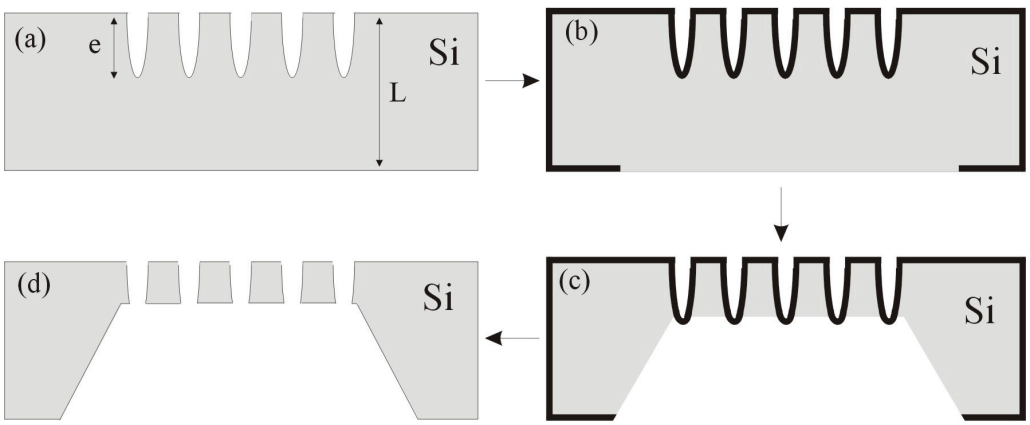


FIGURE 4.1 – Grandes étapes de fabrication de membranes en silicium. (a) Gravure EE ; (b) Oxydation pour la protection des structures ; (c) Ouverture et gravure de la membrane sur la face arrière ; (d) Libération de la membrane.

Pour adapter ce procédé de gravure à nos structures sub-micrométriques, nous avons optimisé chaque étape. Nous avons notamment été confronté à des difficultés technologiques lors de la réalisation des étapes (b) et (c), qui deviennent particulièrement délicates aux échelles qui nous concernent.

4.1.2 Etape d'oxydation thermique des pores

L'oxydation thermique du silicium est une étape primordiale et nécessaire car elle permet de protéger les structures par la formation d'une couche de SiO_2 sur les parois des pores. Il existe cependant d'autres techniques de déposition de SiO_2, ou d'autres matériaux résistants au KOH, qui peuvent être déposés à l'aide d'appareils de type plasma dont nous ne disposons pas au laboratoire.

Lors d'une oxydation thermique, l'échantillon est placé dans un four à haute température sous flux d'oxygène. La réaction chimique d'oxydation fait intervenir le matériau à oxyder (ici le silicium) et l'élément oxydant (ici l'oxygène). Le désavantage de cette réaction est de consommer une partie du silicium qui se transforme en SiO_2. Pour une oxydation thermique d'épaisseur e_{SiO_2}, 44% provient de la consommation du silicium en surface[4]. Le reste de l'épaisseur est due à la croissance de SiO_2 à partir de la surface initiale (voir Figure 4.2). Cette règle va limiter l'épaisseur d'oxyde à faire croitre dans nos structures. En effet, il est important d'éviter de recouvrir totalement les murs de SiO_2 entre les pores. Ce cas extrême entrainerait la dissolution complète de la membrane lors de l'étape d'ouverture dans l'acide fluorhydrique.

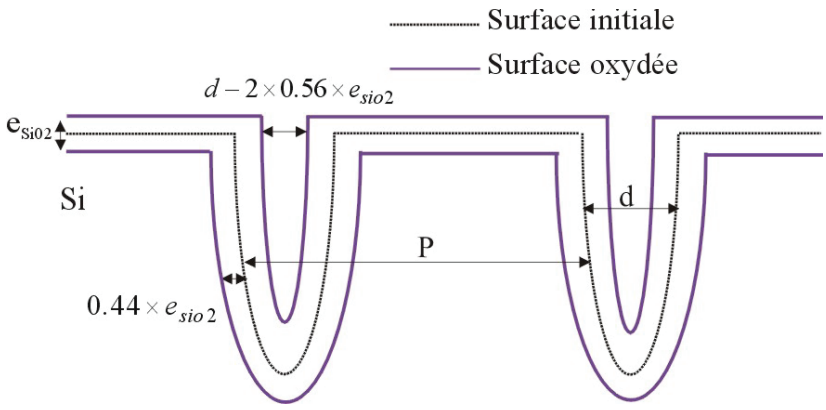


FIGURE 4.2 – Représentation schématique de la formation d'une couche de SiO_2 après oxydation thermique des pores.

L'épaisseur maximale d'oxyde de silicium e_{SiO_2} qui conduit à un recouvrement entre les pores peut être calculée de manière similaire au recouvrement des ZCE décrits dans la Section 3.3.2 (valable pour un réseau carré) :

$$e_{SiO_2} \leq \alpha \frac{\sqrt{2}}{2} P - \frac{d}{2}, \tag{4.1}$$

où P est la périodicité du réseau et d le diamètre des pores non oxydés. Le coefficient α tient compte de la proportion de silicium consommée lors de l'oxydation. Pour une consommation de silicium de 44 %, α est égal à $2,27$. Pour un réseau de pores de $300\,nm$ de diamètre et de périodicité $1\,\mu m$ (masque de type A), l'équation (4.1) montre qu'il n'est pas possible d'oxyder thermiquement cet échantillon au delà de $1,26\,\mu m$.

De plus, lors de l'étape de dissolution dans l'acide fluorhydrique, le diamètre final des pores d_f va être proportionnel à l'épaisseur des murs oxydés par la relation :

$$d_f = \frac{2}{\alpha} e_{SiO_2} + d. \tag{4.2}$$

En reprenant l'exemple précédent, une oxydation de $100\,nm$ va conduire à un diamètre final des pores de $344\,nm$. Il ne faut pas oublier que ces membranes sont destinées à des applications liées aux sciences séparatives. Dans les applications dédiées au contrôle électrostatique des charges (voir Chapitres 1 et 5), les diamètres de pores doivent se situer autour de $\sim 100nm$. Nous avons vu dans le Chapitre 3 qu'il n'est pas possible de former des pores inférieurs à $\sim 200\,nm$ (en mode petits courants). Il est donc primordial de ne pas oxyder les pores de manière abusive.

4.1.3 Cellule de gravure et masquage additionnel

Dans le cadre de cette thèse, nous avons conçu une cellule en PEEK® pouvant accueillir l'échantillon à graver. Une ouverture cylindrique d'un des côtés de la cellule permet de mettre la face arrière de l'échantillon en contact avec la solution de KOH (voir Figure 4.3). La surface de l'ouverture est de $2cm^2$. Un joint d'étanchéité est placé entre le socle supérieur et l'échantillon afin d'éviter toute fuite de KOH à l'intérieur de la cellule. Cette précaution est nécessaire pour ne pas mettre en contact la face avant sur laquelle sont présentes les structures, avec la solution de KOH.

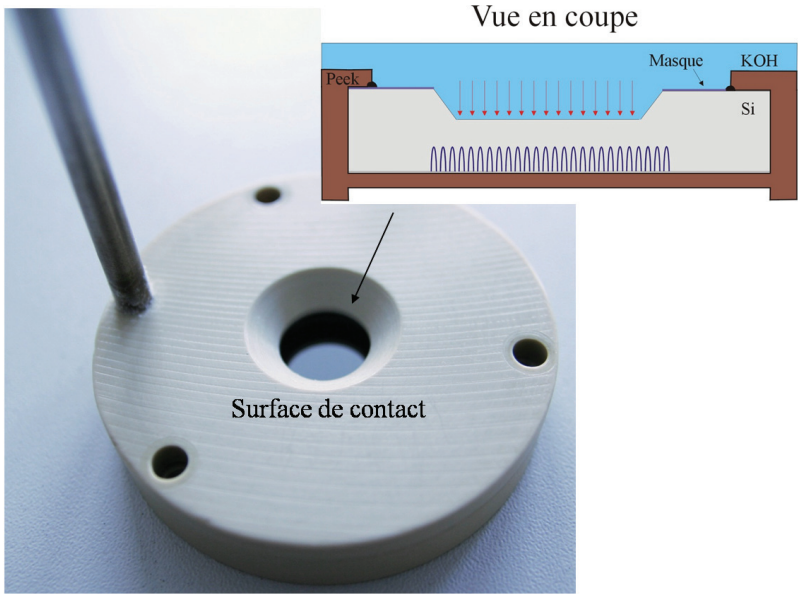


FIGURE 4.3 – Cellule en PEEK® utilisée dans le cadre du projet pour la gravure de la face arrière du substrat.

La surface arrière en contact avec la solution est trop large pour être directement gravée. En effet, cela impliquerait d'avoir à fabriquer une membrane de $2cm^2$ pour une épaisseur de $\sim 20\mu m$. Le rapport d'aspect trop grand entre surface et épaisseur conduirait irrémédiablement à la destruction de la membrane sous les contraintes imposées durant l'étape de gravure KOH. Ces contraintes peuvent être d'origine thermiques (la solution est chauffée à $80°C$), ou d'origine mécaniques (différence de pression entre la face avant gravée dans la solution et la face arrière à l'air).

4.1.4 Contraintes imposées au matériau masquant

Afin de diminuer la surface gravée dans des dimensions plus acceptables (typiquement $\sim 1mm^2$), nous avons ajouté au protocole de fabrication une étape

supplémentaire de masquage. La gravure KOH est une attaque très corrosive qui nécessite des matériaux protecteurs capables de résister à plusieurs heures de gravure. Par exemple, les résines photosensibles couramment utilisées comme matériau de masquage sont instantanément dissoutes au contact du KOH. Il est plus courant de se tourner vers des matériaux de type oxyde de silicium SiO_2 ou Nitrure de silicium Si_3N_4 qui sont résistants sur des temps plus longs[4].

Dissolution du masque de silice

Dans un premier temps, nous avons envisagé d'utiliser la couche de SiO_2 thermique recouvrant la face arrière après l'étape de protection des pores (voir Figure 4.1.b). Dans nos protocoles de gravure, nous utilisons une solution de KOH à 33% en masse pour une température de $80°C$. Ces conditions sont optimales pour dissoudre le silicium à des vitesses de l'ordre de $67\,\mu m.h^{-1}$ avec une relative homogénéité de la surface gravée[4]. Dans ces conditions expérimentales, l'oxyde de silicium se dissout à une vitesse de $300\,nm.h^{-1}$[5]. Nous pouvons montrer, que l'épaisseur de silicium à enlever sur la face arrière pour atteindre les structures, requiert un temps de gravure $> 6h$. Dans le cas extrême où l'épaisseur de SiO_2 serait de $1,26\,\mu m$ pour le masque de type A (voir équation (4.1)), il faudrait $\sim 4h$ pour dissoudre entièrement le masque présent sur la face arrière.

4.1.5 Solution apportée par le carbone amorphe hydrogéné

Nous avons développé une technique de dépôt d'un film de carbone amorphe hydrogéné (dénoté génériquement a$-C:H$). Ce film de structure proche du diamant, s'obtient à partir d'un précurseur hydrocarboné (type méthane, butane...) soumis à des champs électriques dans une enceinte plasma à faible température[6].

Les dépôts de carbone amorphe que nous avons effectués dans la cadre de cette thèse, ont été réalisés dans une enceinte plasma MRC51®. Nous utilisons du méthane (CH_4) comme précurseur gazeux. Les paramètres de dépôt qui ont été optimisés sont respectivement en termes de puissance du générateur, temps de dépôt, et pression dans l'enceinte : $100W$, $15min$ et $100mTorr$. L'épaisseur du film de carbone déposée est de l'ordre de $\sim 200\,nm$.

Ouverture de la surface à graver

Une fois le dépôt carbone réalisé, un masque métallique est déposé et aligné sur la face arrière pour définir les surfaces qui seront gravées par la suite. Nous disposons de différentes formes de motifs (carrées ou rectangulaires) avec des ouvertures qui sont comprises entre $0,1\,mm^2$ et $1\,mm^2$. Les échantillons masqués sont ensuite traités sous plasma oxygène. Les paramètres de gravure ont été

optimisés à $100W$, pendant $6min$ à $200mTorr$ pour enlever la couche de carbone sur les zones non masquées et pour libérer le silicium (voir Figure 4.4).

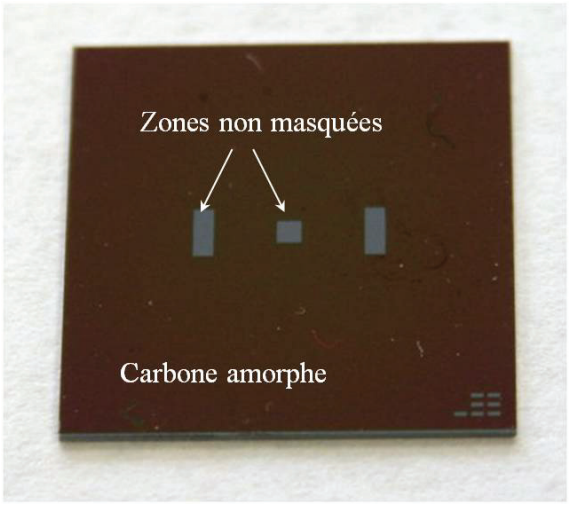


FIGURE 4.4 – Image de la face arrière d'un échantillon après ouverture de zones à graver dans le masque de carbone.

Pour finir, un dernier plasma oxygène très bref va être appliqué sur la surface entière (i.e. sans le masque) pour rendre la surface totalement hydrophile. Nous avons constaté que cette opération limitait l'accumulation de bulles au niveau de la zone gravée durant la gravure KOH.

Protocole de nettoyage

La qualité de la couche d'accroche du film de carbone va dépendre de la propreté de la surface du substrat. C'est pour cela qu'avant chaque procédé de dépôt, nous prenons une attention particulière à nettoyer nos échantillons en silicium en respectant les procédés standards utilisés en salle blanche. Dans nos protocoles nous incluons des nettoyages piranha (mélange H_2O_2/H_2SO_4 dans un rapport 2 : 1) pour éliminer les composés organiques. Après un rinçage intense à l'eau désionisée, la face arrière est trempée dans un bain d'acide fluorhydrique à 5% pour éliminer la présence d'oxyde natif sur la surface. En effet, nous avons constaté expérimentalement que le carbone n'accrochait pas sur une surface de SiO_2.

Accroche du carbone pendant la gravure

Lors de l'étape de gravure KOH, il apparait généralement après plusieurs heures une dégradation de la couche de carbone (voir Figure 4.5.a). Cette détérioration peut être attribuée au mauvais état de surface de la face arrière du silicium. Afin d'améliorer la qualité d'accroche du carbone, nous avons ciblé deux étapes dans le procédé de fabrication complet pouvant causer la détérioration de

la surface arrière du silicum :

- Etape de lithographie (cf. Annexe A) : Lors d'une étape de transfert des motifs dans la couche de SiO_2 par procédé plasma, les plaquettes de silicium de $100mm$ sont collées avec du Fomblin® sur des substrats plus larges de $300mm(8'')$. Malgré un nettoyage chimique de cette couche de colle (avec du Galden® notamment), la face arrière du silicium ne retrouve jamais son aspect poli-optique du départ.
- Etape de fabrication des pyramides inversées (cf. Section 3.1.1) : Lorsque les échantillons sont plongés dans un bain de KOH pendant $90s$, la face arrière est gravée car elle n'est pas protégée. Cette gravure courte augmente la rugosité et la présence d'aspérités à la surface.

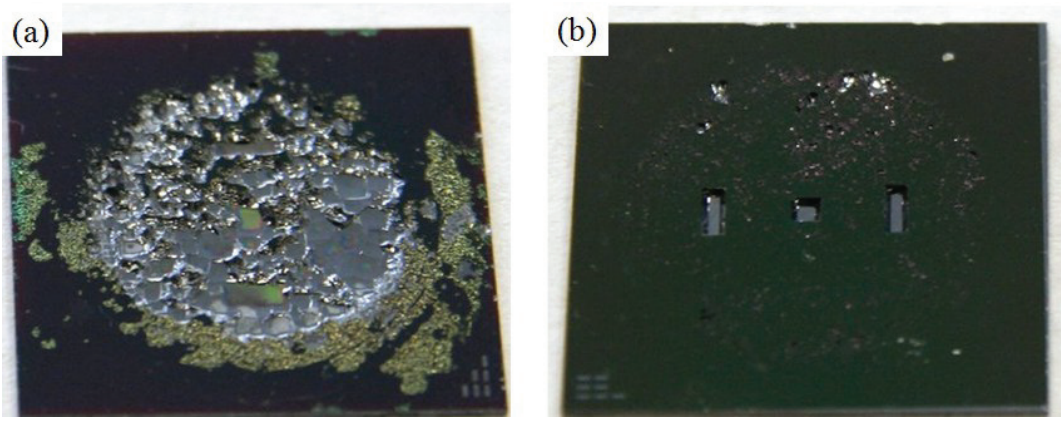


FIGURE 4.5 – Images de l'état de surface du masque de carbone après plusieurs heures de gravure KOH. (a)Dégradation de la couche due à un mauvais état de surface du silicium(b) résistance de la couche oxydée après 6H de gravure KOH. Les aspérités présentes à la surface sont dues à une mauvaise adhérence du carbone pendant la gravure.

Ces deux étapes sont incluses dans le procédé global de fabrication des structures sub-micrométriques. Pour protéger au maximum la face arrière, nous oxydons en amont les plaquettes de silicium sur les deux faces (réalisée au CIME, *Centre Interuniversitaire de Micro-Électronique*). Ces oxydations sont réalisées par plasma PECVD (pour *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). L'oxydation de la face avant sert de masque de transfert lors de l'étape de lithographie (cf. Annexe A). L'oxydation de la face arrière a pour but de protéger au maximum la surface lors des deux étapes critiques citées précédemment.

L'attention qui a été portée pour protéger la face arrière, couplée à un protocole de nettoyage strict, a considérablement limité la dégradation de la couche de carbone durant la gravure KOH (voir Figure 4.5.b). En revanche, il subsiste

toujours en fin de procédé des zones ou le carbone n'a pas parfaitement accroché. Dans la plupart de nos gravures, cette dégradation reste localisée sur certaines zones mortes de la surface et n'est pas critique pour la suite du procédé.

4.1.6 Instabilité de la gravure KOH proche du réseau de pores

Comme mentionné dans la Section 4.1, le but final de cette étape est de libérer les calottes d'oxydes au niveau de la face arrière. Il faut néanmoins prendre des précautions pour éviter de surgraver le silicium entre les pores. Expérimentalement, les faibles surfaces que nous gravons permettent difficilement d'observer l'ouverture du réseau de pores. C'est pour cette raison qu'il est important de connaitre la vitesse de dissolution du silicium à un instant t et la profondeur $L - e$ restante à graver.

Malgré des mesures régulières de la profondeur gravée au profilomètre mécanique (Dektak® 150 de chez Bruker), il subsiste toujours une erreur sur l'instant précis d'ouverture du réseau de pores. Dans le cas ou le KOH a commencé à graver entre les structures, les pores recouverts de SiO_2 sont libérés du silicium sous forme de nanofils. La Figure 4.6.a est une vue de la face arrière d'une membrane surgravée.

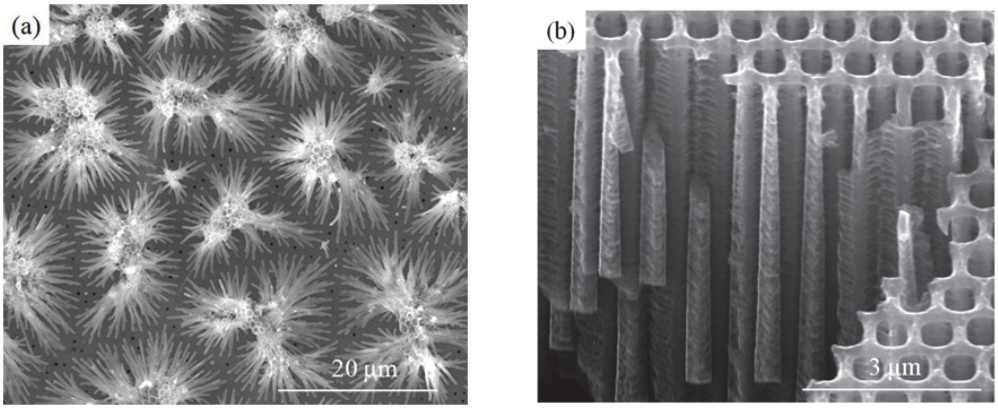


FIGURE 4.6 – Images MEB de la face arrière de membranes témoignant des instabilités de la gravure KOH. (a) Surgravure du silicium au niveau du réseau de pores permettant la libération des calottes d'oxydes. (b) Zone de fracturation micrométrique à la surface d'une membrane, observable après l'étape de dissolution du SiO_2.

Cependant, la fragilité mécanique intrinsèque des membranes submicrométriques est sans aucun doute le facteur qui nous a causé le plus de problèmes. En effet, il est courant d'obtenir en fin de procédé des zones perforées

dans les coins de la membrane. Ces véritables fractures sont en général observables à l'œil nu. A échelle moindre, mais tout aussi néfaste pour la membrane, il faut faire attention à la présence de trous isolés de dimensions micrométriques. On observe plus facilement ces défauts lors de l'étape de dissolution du SiO_2 dans un bain d'acide fluorhydrique à 5% (voir Figure 4.6.b).

La gravure KOH est une attaque chimique qui est très utilisée dans la fabrication de membranes pleines (i.e. sans structures). La densité élevée de pores de nos réseaux sub-micrométriques semble affaiblir considérablement la résistance mécanique des membranes. De plus, le mauvais contrôle de l'arrêt de gravure augmente les probabilités de détérioration de la membrane. Nous avons alors envisagé des stratégies parallèles qui permettent de mieux contrôler l'étape d'ouverture des pores.

4.2 Optimiser l'étape de libération des structures

4.2.1 Etape additionnelle de gravure plasma

Nous avons introduit en début de ce chapitre les possibilités de gravure du silicium par techniques plasma. Par exemple, les techniques comme la DRIE sont adaptées à la réalisation de gravures profondes du silicium. De ce fait, nous avons réalisé quelques essais de gravure par procédé Bosch au CIME. Pour rappel, le procédé Bosch consiste à alterner une étape de passivation des flancs par un premier plasma suivi d'une étape de gravure plus directive dans la profondeur (cf. Section 1.3.4)[7].

Dans les protocoles utilisés au CIME, la vitesse de gravure du silicium est de $11\,\mu m.min^{-1}$ (pour une surface proche de $\sim 0,1\,mm^2$). Cette dissolution très rapide a cependant l'inconvénient de former du silicium noir[8] à la surface du silicium pour des temps de gravure proche de $40\,min$. Les épaisseurs que nous avons à graver ($\sim 430\,\mu m$) nécessitent des temps de gravure qui vont conduire à la dégradation de la surface. Pour éviter cela, la majorité de l'épaisseur de la face arrière est préalablement gravée dans une solution de KOH. L'étape de gravure plasma sert principalement "d'appoint" pour l'ouverture finale du réseau de pores.

4.2.2 Préparation des échantillons

Avant d'introduire l'échantillon dans l'enceinte plasma, des étapes intermédiaires vont être nécessaires. Dans un premier temps, nous déposons à la tournette une résine d'épaisseur $\sim 10\,\mu m$ (shippley® $SPR220-7.0$) sur la face arrière. Cette résine est utilisée comme couche protectrice supplémentaire au carbone amorphe qui ne résiste pas à la réactivité du plasma.

Par la suite, la face avant des échantillons à graver ($2cm^2$) est collée sur une plaquette de silicium support. Cette opération est nécessaire car la chambre où est produite le plasma PECVD ne peut accueillir que des plaquettes de silicium de $100mm$. Cette opération est réalisée en étalant une graisse liquide à haute température (cool-grease® de chez epak electronics). Une fois placé dans l'enceinte, la graisse durcit et fixe l'échantillon sur la plaquette support. Cette étape est critique et peut conduire à dégrader mécaniquement la face avant de la membrane en contact avec la graisse.

4.2.3 Résultats

Ce procédé a été utilisé pour fabriquer des membranes à partir de réseaux de $750\,nm$ de période (masque de type B). La membrane présentée sur la Figure 4.7, a été ouverte sur une surface de $0,16\,mm^2$ avec des diamètres de pores de

$\sim 270\,nm$. Comparé à la gravure KOH, ce procédé permet de contrôler avec plus de précision l'arrêt de la gravure à l'approche du réseau de pores. Dans les quelques essais réalisés, nous n'avons pas observé de zones fracturées sur la membrane.

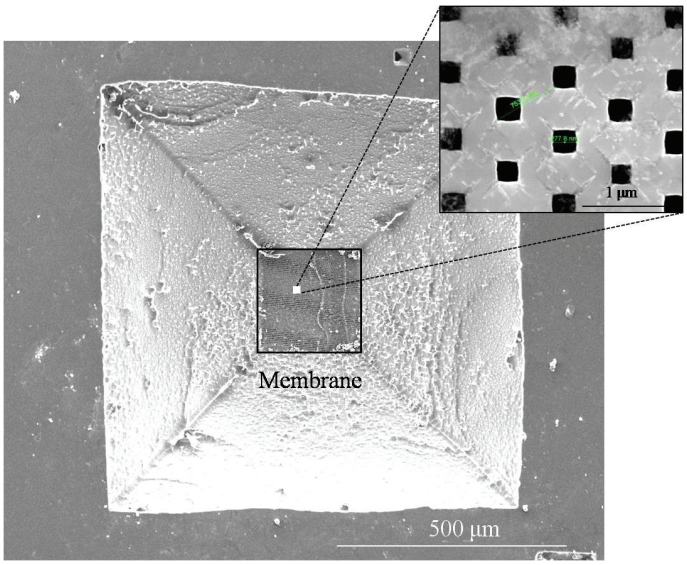


FIGURE 4.7 – Image MEB d'une membrane ouverte à partir d'une étape additionnelle de gravure plasma DRIE réalisée au CIME. Les dimensions de la membrane en termes de diamètre/surface/densité de pores sont respectivement : $270nm/0,16mm^2/2\,pores.\mu m^{-2}$.

Cette technique n'a cependant pas été reconduite car le protocole nécessitait trop d'étapes additionnelles à mettre en place autour de la gravure plasma. Néanmoins, comparé à la gravure KOH, la gravure plasma semble moins contraignante mécaniquement vis-à-vis des structures sub-micrométriques. Elle pourrait devenir envisageable dans le futur pour la fabrication de membranes de surfaces proches de $\sim 1cm^2$ avec la conséquence d'augmenter considérablement leur perméabilité ainsi que leur surface spécifique.

4.2.4 Inverser les étapes de gravure EE et KOH ?

Une façon de reconsidérer le problème lié à la fragilité des membranes serait d'inverser l'étape de gravure électrochimique et de gravure KOH. Dans un premier temps, une membrane d'épaisseur désirée est réalisée dans un bain de KOH. Sans la présence de réseaux de pores, nous avons expérimentalement réussi à fabriquer des membranes de $\sim 10\mu m$ de profondeur sans aucune perforation de la surface.

En revanche, lors de l'étape de gravure électrochimique en mode photo-assisté, les paires électrons-trous risquent d'être photo-générées dans les murs. En effet,

nous avons calculé dans la Section 3.2.2, la profondeur de pénétration des photons pour la matrice de diodes de longueur d'onde de $850\,nm$. Dans ce cas, nous avons vu que le flux lumineux était maximal sur les premiers $30\,\mu m$. Au niveau de la membrane la forte densité de paires électrons/trous qui sera généré dans les murs favorisera la formation de pores transversaux dans les directions cristallographiques $< 100 >$ (voir Figure 4.8).

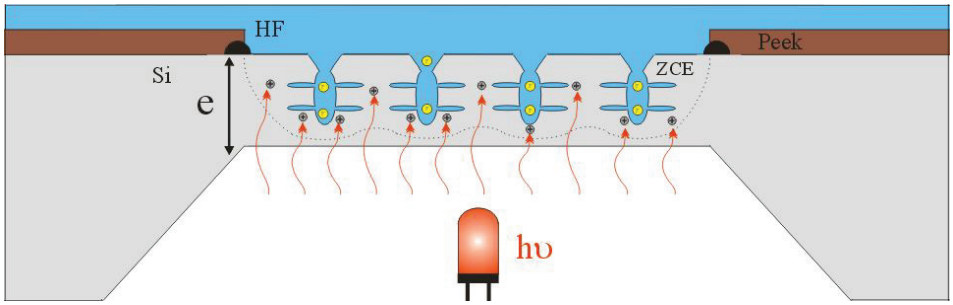


FIGURE 4.8 – Représentation schématique de l'absorption des photons entre les murs du réseau de pore lors de la gravure électrochimique d'une membrane d'épaisseur e.

Cette stratégie n'est pas nouvelle et a été adaptée par l'équipe de Létant et col.[12] pour fabriquer les premières membranes de détection en silicium (cf. Chapitre 1). Afin de contourner les problématiques liées à l'étape de gravure électrochimique, ils ont utilisé un procédé de fabrication particulier :

- Rigidité des membranes : La surface sélective est composée d'un réseau périodique de membranes de $3,6\,mm^2$ et espacées de $2\,mm$ entre elles. Les membranes ont été obtenues par gravure KOH à partir d'un masque lithographié sur la face arrière. Par ce biais, il a été possible de former les pores sur une surface totale de $1cm^2$ lors de l'étape de gravure électrochimique. Cela garantie ainsi à cette surface "multi-membranaire", une forte résistance mécanique couplée à d'excellentes propriétés de perméabilité et de surface spécifique.
- Formation des pores : L'étape de gravure électrochimique a été réalisée dans le mode par claquage afin de former les pores les plus fins possibles (de diamètre moyen de $\sim 30\,nm$). Comme nous l'avons illustré dans la Section 3.4.1, la qualité finale des structures obtenues dans ce mode reste discutable en termes d'homogénéité des pores formés. Cet inconvénient a été compensée par l'absence d'illumination sur la membrane qui ne va pas créer de porteurs de charges dans les murs.

Cette approche "multi-membranaire" présente deux avantages. La résistance mécanique des structures est garantie durant la gravure et le fait de paralléliser le nombre de membranes (i.e. le nombre de canaux) compense les faibles densités

de pores ($\sim 0,25\mu m^{-2}$).

L'utilisation de cette technique dans la fabrication de nos structures nécessiterait d'adapter spécifiquement le banc d'anodisation. Par exemple, l'utilisation d'une source illuminant dans le bleu permettrait de créer les paires électrons-trous au niveau de la surface du silicium. La conséquence serait de diminuer la formation de pores transversaux parasites. Il reste cependant le problème lié à la fragilité de la membrane. Concevoir des réseaux de membranes micrométriques demande l'ajout d'une étape de masquage par lithographie sur la face arrière. Cela sous entend un développement technologique plus abouti qui pourra être envisagé dans le futur.

4.2.5 Gravure KOH et contrôle électrique

Dans un article récent publié en 2011, Mathwig et col.[2] ont développé une technique de contrôle en temps réel de la gravure KOH. Pour cela, un circuit électrique de polarisation et de mesure du courant est intégré à la cellule de gravure. La tension de polarisation est fixée à une valeur correspondant à une densité de courant faradique j_0 maximale (i.e. à une vitesse de dissolution du silicium optimale). L'ampèremètre quant à lui, va permettre de mesurer le courant i_0 durant la gravure, défini par :

$$i_0 = j_0 \times S_{mem}, \tag{4.3}$$

où S_{mem} est la surface de silicium en contact avec la solution de KOH. Ainsi, lors de la fabrication des membranes, le courant i_0 va varier en fonction de la surface de silicium gravée. Tant que la surface varie peu, le courant faradique reste globalement stable (voir Figure 4.9).

En revanche, lorsque les calottes du réseau de SiO_2 seront atteintes, le courant i_0 chutera brutalement à une valeur i_1. Cette modification du courant sera proportionnelle à la variation de surface de silicium remplacée par la surface totale des calottes de SiO_2. A partir de ces considérations, on peut écrire :

$$\frac{S_{mem} - S_{SiO_2}}{S_{mem}} = \frac{i_1}{i_0}, \tag{4.4}$$

où S_{SiO_2} est la somme des sections de chaque pore présent sur la surface. En tenant compte de la densité de pores sur la surface et du diamètre d_{SiO_2} de chaque pore, l'équation (4.4) devient :

$$\frac{S_{mem} - S_{SiO_2}}{S_{mem}} = \left(1 - \pi \left(\frac{d_{pore}}{2}\right)^2 \times \text{ densité de pores}\right). \tag{4.5}$$

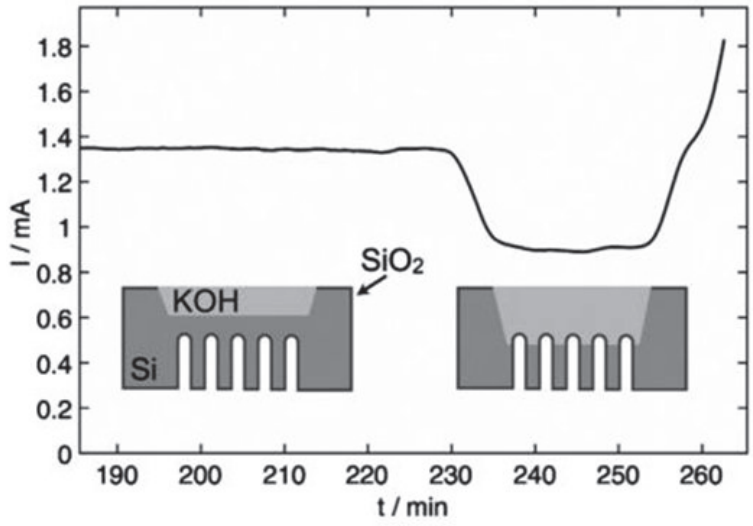


FIGURE 4.9 – Lors de la gravure de la face arrière, l'ouverture du réseau de pores va entrainer une variation du courant faradique proportionnellement à la surface gravée. Selon[2].

L'équation (4.5) souligne l'avantage de travailler avec des densités de pores élevées. Prenons l'exemple d'une membrane de $0,1mm^2$ formé d'un réseau de pore de périodicité $500\,nm$. Le diamètre des pores oxydés est choisi à $300\,nm$. Un calcul montre que la variation de courant sera de 14% par rapport au courant i_0. Pour de telles surfaces, les niveaux de courants sont de l'ordre de $\sim 10\,\mu A$. Une variation au microampère est facilement mesurable avec des appareils suffisamment sensibles (type pico-ampèremètre par exemple).

Résultats

Sur les premiers essais réalisés, nous avons été confrontés à la dégradation progressive du masque de carbone (cf. Section 4.1.5). Le courant i_0 mesuré est alors bruité par des gravures parasites sur la surface qui vont perturber la mesure de i_1. Mettre en place une telle technique expérimentalement requiert d'utiliser un masque qui résiste parfaitement à plusieurs heures de gravure. Cette technique offre des perspectives qui permettraient de contrôler avec plus de précision l'arrêt de la gravure KOH, et par conséquent les rendements de fabrication des membranes.

4.2.6 Bilan

Le principal inconvénient des structures denses provient de leur fragilité intrinsèque qui est peu compatible avec une attaque chimique de type KOH. Outre la diminution des rendements de fabrication, ce procédé ne semble pas adapté à

la fabrication de larges surfaces ($\sim 1cm^2$).

Les différentes techniques que nous avons envisagées ont pour but de cerner les possibilités technologiques qui permettraient de corriger ces problèmes. Le Tableau 4.1 résume les avantages, les inconvénients et les perspectives liées à chacune d'entre elles.

Procédé	Avantages	Inconvénients	Perspectives
Plasma (DRIE)	Contrôle précis de la profondeur gravée. Faible destruction des membranes.	Lourdeur des étapes de préparation (collage, masquage supplémentaire...).	Fabriquer des membranes de surface ~1cm^2. Améliorer les rendements de fabrication.
Inversion EE/KOH	Pas de fragilité des membranes pendant la gravure KOH.	Adapter le banc d'anodisation en mode photo-assisté. Gravure sur faibles surfaces de membranes (~1mm^2).	Améliorer les rendements de fabrication. Possibilité de fabriquer des surfaces multi membranaires.
KOH assisté	Contrôle plus précis de l'ouverture des pores.	Nécessite un masque résistant à la gravure.	Améliorer les rendements de fabrication.

TABLEAU 4.1 – Avantages et inconvénients des différentes techniques d'ouverture des structures envisagées dans le cadre de la thèse.

On voit ici que chacune des techniques à la capacité d'améliorer les rendements de fabrication voire d'augmenter les surfaces de membrane à graver. Dans chacun des cas, il va être nécessaire d'adapter l'instrumentation existante et d'optimiser en parallèle les protocoles de gravure.

4.3 Vers les futures membranes polarisables

Dans le cahier des charges lié à la réalisation de membranes polarisables, nous avons sous entendu que les diamètres des pores doivent être typiquement $< 100nm$. Nous verrons dans le Chapitre 5 que ces dimensions sont nécessaires afin de mettre en avant les phénomènes de contrôle électrostatiques de charges dans un nano-canal. Or, les membranes en silicium fabriquées ici sont caractérisées par des diamètres de pores $> 300nm$. Cette limitation est la conséquence des difficultés que nous avons eu à former des réseaux de pores de qualité de diamètre $< 200\,nm$ via le procédé LEE (cf. Chapitre 3). A cette première limitation va être couplée l'étape d'oxydation/protection des structures qui va consommer une partie des murs (équation (4.2)).

Afin de palier ce problème, une dernière étape de dépôt ou de croissance d'un matériau diélectrique au niveau des flancs gravés peut être réalisée. Par ce biais, il est possible de réduire le diamètre interne des pores dans des dimensions proches des applications que nous visons ($\sim 100nm$). Le dépôt (ou la croissance) d'une couche diélectrique intermédiaire va permettre également de polariser l'interface. La caractérisation de différents matériaux diélectriques polarisables sera détaillée dans le Chapitre 7 du manuscrit.

Premier résultats

La Figure 4.10 illustre une membrane de $1\,\mu m$ de période (masque A) oxydée thermiquement à la fin du procédé complet de fabrication. La profondeur de la membrane est de $\sim 20\,\mu m$ pour des diamètres finaux de pores inférieurs à $100\,nm$. Cette dernière étape d'oxydation montre qu'il est possible de diminuer le diamètre des pores de manière contrôlée avec une relativement bonne homogénéité dans la profondeur.

Le principal inconvénient de ce type de structures est d'avoir des rapports d'aspects élevés qui ne sont pas favorables à de nombreuses techniques de dépôt. Outre l'oxydation des pores par voie thermique, il existe peu de procédés qui soient capables de déposer de manière homogène une couche diélectrique le long des pores. Il serait possible de déposer des oxydes métalliques par techniques ALD (pour *Atomic Layer Deposition*)[10] ou du nitrure de silicium (Si_3N_4)[11] par techniques LPCVD (pour *Low Pressure Vapor Deposition*).

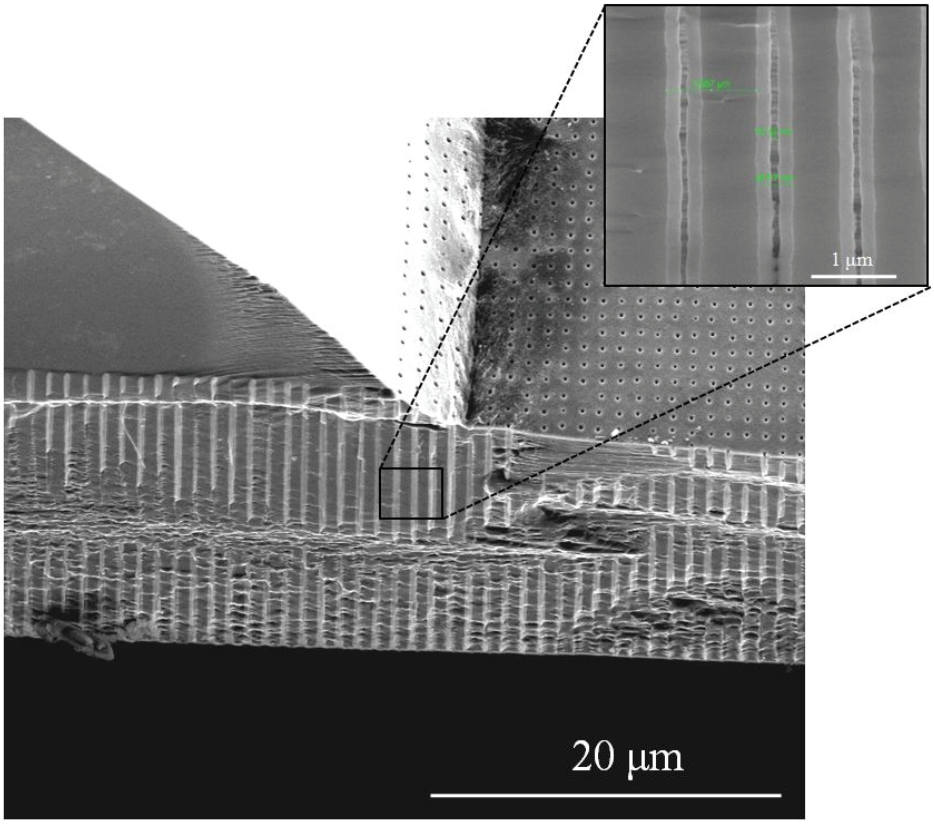


FIGURE 4.10 – Vue en coupe au microscope électronique d'une membrane oxydée en fin du procédé de fabrication. Les dimensions exprimées en termes de périodicité/ surface gravée/ diamètre des pores sont respectivement : $1\,\mu m/\sim 0,1\,mm^2/\sim 100\,nm$.

4.4 Conclusion et perspectives

Les résultats présentés dans le Chapitre 3 ont démontré qu'il est actuellement possible de fabriquer des réseaux de pores denses en silicium (jusqu'à $8\,pores.\mu m^{-2}$). La réalisation de membranes à partir de ces structures passe par une étape de gravure de l'épaisseur résiduelle de silicium. Nous avons pour cela développé un protocole de fabrication à partir d'une technique de gravure chimique (KOH en l'occurrence) qui est couramment utilisée pour la gravure de membranes pleines (i.e. sans pores).

Le nombre élevé de pores par unité de surface présents sur nos membranes a nécessité d'adapter certaines étapes technologiques de protection des structures et de masquage de la face arrière. En revanche, l'étape critique reste actuellement la fin de la gravure KOH qui semble trop agressive pour former des membranes denses et structurées. Les rendements de fabrication que nous obtenons sont faibles car les membranes sont souvent fracturées en fin de procédé. Nous expliquons cette fragilité mécanique en raison d'une densité élevée de pores sur les membranes. A ce jour, il est possible de réaliser 1 membrane non fracturée sur 5 par ce procédé.

Afin d'améliorer ces rendements de fabrication, nous envisageons de contrôler avec plus de précision l'étape d'ouverture des structures. Par exemple, l'ajout d'une étape de gravure plasma par DRIE permet de contrôler la fin de la gravure de manière plus précise. Par ce biais, nous avons été capables de réaliser des membranes de $750\,nm$ de période sur des surfaces de $\sim 0,1\,mm^2$. La densité de canaux de ces membranes est supérieure à celles des travaux proposés dans la littérature [12][1][9]. Nous envisageons en parallèle d'autres procédés qui visent à améliorer le procédé de gravure KOH. Le but à terme serait de trouver une manière optimale de fabriquer des membranes denses avec de meilleurs rendements sur des surfaces plus larges et proches de $1\,cm^2$.

L'ajout d'une dernière étape de dépôt ou de croissance d'une couche diélectrique dans les pores, permettrait d'obtenir des membranes polarisables. Celles-ci seraient caractérisées par d'excellentes propriétés de sélectivité, de perméabilité ainsi que de larges surfaces spécifiques.

Bibliographie

[1] R. T. Rajendra Kumar, X. Badel, G. Vikor, J. Linnros, and R. Schuch. Fabrication of silicon dioxide nanocapillary arrays for guiding highly charged ions. *Nanotechnology*, 16(9) :1697–1700, 2005.

[2] K. Mathwig, M. Geilhufe, F. Müller, and U. Gösele. Bias-assisted koh etching of macroporous silicon membranes. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 21(3) :035015, 2011.

[3] Ingénieur Marketing Produit. Microsystèmes : applications et mise en œuvre. *Techniques de lIngénieur*, pages 1–22, 1990.

[4] Marc J Madou. *Fundamentals of microfabrication : the science of miniaturization*. CRC Press, 2002.

[5] http ://www.cleanroom.byu.edu/koh.phtml.

[6] M A Tamor and W C Vassell. Raman fingerprinting of amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, 76(6) :3823, 1994.

[7] Pan Mao and Jongyoon Han. Massively-parallel ultra-high-aspect-ratio nanochannels as mesoporous membranes. *Lab on a Chip*, 9(4) :586–591, 2009.

[8] M Mehran, S Mohajerzadeh, Z Sanaee, and Y Abdi. Nanograss and nanostructure formation on silicon using a modified deep reactive ion etching. *Applied Physics Letters*, 96(20) :203101, 2010.

[9] Klaus Mathwig, Frank Müller, and Ulrich Gösele. Particle transport in asymmetrically modulated pores. *New Journal of Physics*, 13(3) :033038, 2011.

[10] A Langner, M Knez, F Müller, and U Gösele. Tio2 microstructures by inversion of macroporous silicon using atomic layer deposition. *Applied Physics A*, 93(2) :399–403, 2008.

[11] Yong Chul Kim and Seung S Lee. Fabrication of high-aspect-ratio nano structures using a nano x-ray shadow mask. 2007.

[12] Sonia E Létant, Tony W Van Buuren, and Louis J Terminello. Nanochannel arrays on silicon platforms by electrochemistry. *Nano Letters*, 4(9) :1705–1707, 2004.

Deuxième partie

Caractérisations et modélisations des interfaces polarisables de type silicium/diélectrique/électrolyte

Chapitre 5

De la charge de surface au transistor fluidique

Introduction

Ce chapitre introductif, dresse un panorama des différents travaux inhérents à la compréhension des phénomènes de surface au niveau d'une paroi solide en contact avec un électrolyte. Il a pour but de positionner le contexte dans lequel s'inscrit l'étude du comportement du potentiel ζ lors de la polarisation du matériau de paroi.

La première partie de ce chapitre est dédiée à la description des phénomènes d'interface, et plus particulièrement aux conséquences de la présence d'une charge de surface sur la répartition des ions dans le liquide. Ces notions permettront de comprendre les recherches actuelles qui se tournent sur la miniaturisation des dimensions des canaux fluidiques, ce qui permettra d'introduire une discipline en plein essor : la nanofluidique. Nous verrons notamment que les phénomènes de transport à cette échelle sont dictés par le potentiel ζ, grandeur directement reliée au potentiel de surface de la paroi.

La deuxième partie de ce chapitre est tournée sur les enjeux de la modulation du potentiel ζ par polarisation du matériau de paroi. Nous montrerons à travers deux exemples, les intérêts applicatifs que ce concept pourrait apporter en sciences séparatives. Notamment depuis les années 1990, les chercheurs développent un dispositif appelé transistor fluidique. Ce type de dispositif proche d'un transistor MOS-FET utilisé en électronique, se base sur un contrôle électrostatique du potentiel ζ dans des micro-nano-canaux formés par un assemblage métal/couche diélectrique (interface MOE) ou silicium/couche diélectrique (interface SOE).

La troisième et dernière partie de ce chapitre est une revue des principales techniques de caractérisation du potentiel ζ. Nous verrons que l'accès à ce potentiel particulier nécessite d'utiliser des techniques de mesure de grandeurs intermédiaires : La mesure du flux électro-osmotique dans les techniques électrocinétiques, la mesure de forces d'interactions entre une sonde colloïdale et une surface chargée à l'aide d'un AFM, ou encore la mesure de conductance électrique dans des nano-canaux. Certaines de ces techniques ont déjà été utilisées pour mettre en avant l'effet du contrôle électrostatique du potentiel ζ, mais avec des questions qui restent encore ouvertes sur l'interprétation des résultats. Nous décrirons pour finir une alternative à la mesure du potentiel ζ : La mesure du courant d'écoulement sous flux hydrodynamique. Cette technique de mesure sera appuyée par des mesures par AFM à sonde colloïdale, qui devraient permettre d'approfondir la compréhension actuelle de l'ensemble des travaux traitant du contrôle électrostatique du potentiel ζ.

5.1 Charge de surface et nanofluidique

Lorsqu'un matériau solide est plongé en solution, il apparaît une charge surfacique à l'interface solide/liquide[1]. L'origine de cette charge de surface est essentiellement attribuée à des processus de réactions acido-basiques de la dernière couche atomique et peut être de signe positif ou négatif. Par exemple, une surface de référence comme la silice est caractérisée par des groupements silanols en surface. En solution, ces groupements peuvent être sous formes acide ou basique et peuvent se décrire à partir de deux demi réactions impliquant des transferts de protons[2] :

$$Si - OH \leftrightarrows Si - O^- + H^+, \tag{5.1}$$

$$Si - OH_2^+ \leftrightarrows Si - OH + H^+ \tag{5.2}$$

Dans une solution à pH élevé, la réaction (5.1) est favorisée. Les groupements silanols sont sous la forme $Si{-}O^-$ et la charge de surface est globalement de signe négatif. En revanche, dans une solution à pH faible, la réaction (5.2) est favorisée. Les groupements silanols sont sous la forme $Si - OH_2^+$ et la charge de surface est globalement de signe positif. Il existe un pH pour lequel la charge de surface s'annule, nommé point isoélectrique ou encore PZC (pour *Point of Zero Charge*).

Ces notions de réactivité à la surface seront détaillées plus en profondeur dans les Chapitres 6 et 7. Nous verrons notamment que la charge de surface d'un matériau peut s'exprimer de manière théorique à partir des constantes de dissociations de chaque demi réaction impliquée à la paroi.

5.1.1 Modèle de répartition de triple couche à l'interface solide/liquide

Du côté du liquide, deux processus physico-chimiques vont être à l'origine d'une attraction spécifique d'ions à la paroi. Le premier est lié à des phénomènes d'adsorption de surface et le second est lié à l'attraction électrostatique des contre-ions due à la présence de la charge de surface.

Cette répartition peut se décrire par un modèle dit de "double couche" électrique initialement attribué à Stern dans les années 1920[3]. Actuellement, un modèle dit à "trois couches", plus approfondi et plus proche de la réalité physique est généralement utilisé[4][5]. Pour le décrire, considérons une surface de silice composée de groupements silanols partiellement dissociés, qui induisent à la paroi un potentiel de surface qui sera noté Ψ_0. La répartition des ions et des potentiels dans le liquide est représentée sur la Figure 5.1 en fonction de la distance à la paroi.

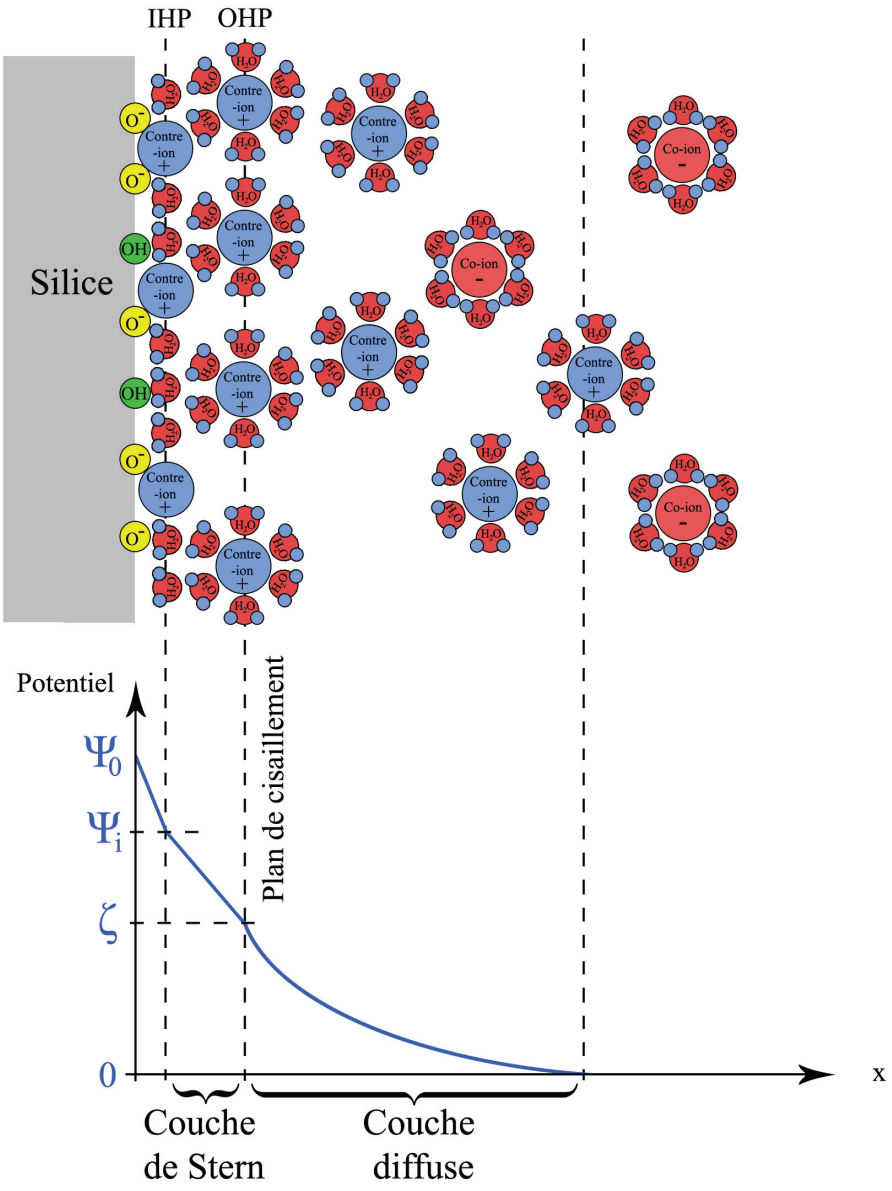


FIGURE 5.1 – Répartition des charges ioniques à la paroi d'une interface de SiO_2 d'après le modèle à trois couches issues du modèle initial de Stern. Selon[4].

- Au niveau de la paroi, des processus d'adsorption sont responsables de la présence d'une couche composée de co-ions non hydratés et de contre-ions[5][4]. Cette couche est délimitée par la surface ($x = 0$) et le plan interne de Helmholtz (IHP), de potentiel Ψ_i différent de Ψ_0.
- Une deuxième couche stagnante nommée couche de Stern délimite le plan interne de Helmholtz (IHP) et le plan externe de Helmholtz (OHP) par une couche d'hydratation. On assimile en général le plan (OHP) au plan

de cisaillement, c'est-à-dire le plan fictif qui sépare les ions immobiles de la paroi avec les ions mobiles présents en solution. La couche de Stern se comporte électriquement comme un condensateur plan dans laquelle la distribution de potentiel est linéaire[4].

- Une troisième couche nommée couche diffuse est composée de contre-ions mobiles qui écrantent le potentiel présent au niveau du plan de cisaillement. Le potentiel associé à ce plan est communément noté ζ. La distribution des charges et du potentiel dans la couche diffuse suit une dynamique non linéaire de Poisson-Boltzmann que nous allons à présent détailler.

5.1.2 Formalisme de Poisson-Boltzmann

Les contre-ions mobiles présents dans la couche diffuse sont soumis à une compétition entre deux types d'interactions :

- D'une part, ils sont soumis à l'attraction électrostatique de la paroi due à la présence du potentiel de surface. Chaque ion est soumis à une énergie $E_{st} = z_i\, e\, \Psi(x)$, où e est la charge de l'électron, z_i la valence d'un ion i considéré, et $\Psi(x)$ le potentiel électrostatique à la position x.
- D'autre part, ils sont soumis à l'agitation thermique au sein de la solution qui tend à les faire diffuser de manière homogène dans l'électrolyte. Cette énergie est définie par l'expression : $E_{th} = k\,T$; où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue.

A l'équilibre thermodynamique, la compétition entre ces deux interactions peut être décrite à travers une loi de distribution statistique de Boltzmann qui relie le potentiel en tout point, et la charge volumique ρ dans le liquide[1] :

$$\rho(x) = \sum_i \rho_i(x) = \sum_i n_{i_0}\, e\, z_i\, \exp^{\frac{-z_i\, e\, \Psi(x)}{k\, T}}, \tag{5.3}$$

où n_{i_0} est la concentration de ions de nature i infiniment loin de la surface. Cette équation peut être couplée à la relation de Poisson qui dicte l'évolution du potentiel électrostatique avec la densité de charge, définie par :

$$\rho(x) = -\varepsilon_r\, \varepsilon_0\, \Delta\Psi(x), \tag{5.4}$$

avec $\varepsilon_r\, \varepsilon_0$, la permittivité du milieu. On peut alors écrire une équation unique sur la répartition du potentiel dans l'électrolyte, la loi de Poisson-Boltzmann :

$$\Delta\Psi(x) = \frac{\sum_i n_{i_0}\, e\, z_i\, \exp\{\frac{-z_i\, e\, \Psi(x)}{k\, T}\}}{\varepsilon_r\, \varepsilon_0}. \tag{5.5}$$

Lorsque l'électrolyte est symétrique de type 1 :1 (du KCl par exemple), la résolution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann s'écrit[6] :

$$\Psi(x) = \frac{4\,k\,T}{e}\,\tanh^{-1}\left(\tanh\left(\frac{e\,\zeta}{4\,k\,T}\right)\exp\left\{-\frac{x}{\lambda_D}\right\}\right), \tag{5.6}$$

où ζ est le potentiel au plan de cisaillement définie sur la Figure 5.1. Pour rappel, le plan de cisaillement est assimilé au plan OHP dans le modèle à triple couche. Par ailleurs, le terme λ_D, ou encore longueur de Debye, est assimilé à la largeur de la couche diffuse électrique. Au-delà de cette distance, on considère que le potentiel est nul (ou égal au potentiel de la solution).

Dans le cas où le potentiel ζ est suffisamment faible ($\sim 25mV$ à température ambiante), l'énergie électrostatique devient négligeable devant l'énergie thermique. L'équation de Poisson-Boltzmann devient linéaire et se résout de manière à retrouver l'expression simplifiée de Debye-Hückel[1][7] :

$$\Psi(x) = \zeta\,\exp\left\{\frac{-x}{\lambda_D}\right\}. \tag{5.7}$$

Nous pouvons voir d'après l'expression (5.7) que la longueur de Debye λ_D fixe la longueur de décroissance du potentiel (équivalente à une constante de temps pour un condensateur). En d'autres termes, l'écrantage du potentiel de surface va se faire sur cette longueur typique qui peut être définie par la relation[6] :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r\,\varepsilon_0\,k\,T}{2\,n_0\,e^2}}. \tag{5.8}$$

Pour donner un ordre d'idées, nous avons calculé sur la Tableau 5.1, la valeur de λ_D d'un électrolyte de type 1 :1 à différentes concentrations molaires. Ce calcul est estimé en considérant la permittivité de l'eau à température ambiante ($\varepsilon_r\,\varepsilon_0 \sim 7,08 \times 10^{-10} F.m^{-1}$).

Concentration en mol.l^{-1}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
λ_D en nm	308	97,4	30,8	9,74	3,08

TABLEAU 5.1 – Longueur de Debye en fonction de la concentration d'un électrolyte de type 1 :1.

5.1.3 Répartition du potentiel dans des micro- et dans des nano-canaux

Etudions à présent la répartition du potentiel au sein d'un liquide traversant un canal dont les parois sont chargées. En première approximation, on considérera que le canal est composé de deux plans infinis situés respectivement en $x = 0$ et $x = h$. Dans l'approximation de Debye-Hückel (cf. section précédente), la résolution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann est de la forme[4] :

$$\Psi(x) = \zeta \frac{\cosh\left(\frac{h/2-x}{\lambda_D}\right)}{\cosh\left(\frac{h}{2\lambda_D}\right)}. \tag{5.9}$$

Dans une grande majorité des cas, l'équation de Poisson-Boltzmann n'admet pas de solution analytique et doit être résolue numériquement[7]. D'une part, le potentiel ζ d'une surface est souvent $>> 25mV$ à température ambiante pour des pH et des forces ioniques couramment utilisées[8]. D'autre part, les compositions ioniques d'un électrolyte sont souvent complexes et rarement symétriques[6].

Cas du micro-canal

Dans les domaines de la microfluidique, la longueur de Debye (cf. Tableau 5.1) est très inférieure aux diamètres des canaux utilisés qui sont en général compris entre $\sim 10\mu m$ et $\sim 100\mu m$[9]. La présence d'une couche diffuse contre-ionique reste exclusivement un phénomène de surface qui n'influencera pas la répartition ionique globale du liquide au sein du micro-canal (voir Figure 5.2.a).

Cas du nano-canal

En revanche, lorsque le diamètre du canal est de l'ordre de grandeur de la longueur de Debye ($h/2 \sim \lambda_D$), il apparait un phénomène de recouvrement des couches diffuses (voir Figure 5.2.b). Dans ce cas particulier, le potentiel $\Psi(x)$ au centre du canal s'exprime sous la forme :

$$\Psi\left(x = \frac{h}{2}\right) \approx \frac{2}{3}\zeta. \tag{5.10}$$

Cette relation montre ici que le potentiel reste suffisamment élevé au centre du canal pour conduire à l'exclusion partielle ou totale des ions de même signe que la charge de surface (co-ions). En revanche, la présence de ce potentiel va également conduire à l' enrichissement partiel ou total des ions de signes opposés à la charge de surface (contre-ions)[7]. On parlera dans ce cas de l'effet d'Exclusion-Enrichissement, qui va en grande partie dépendre de la valeur et du signe du potentiel ζ[10].

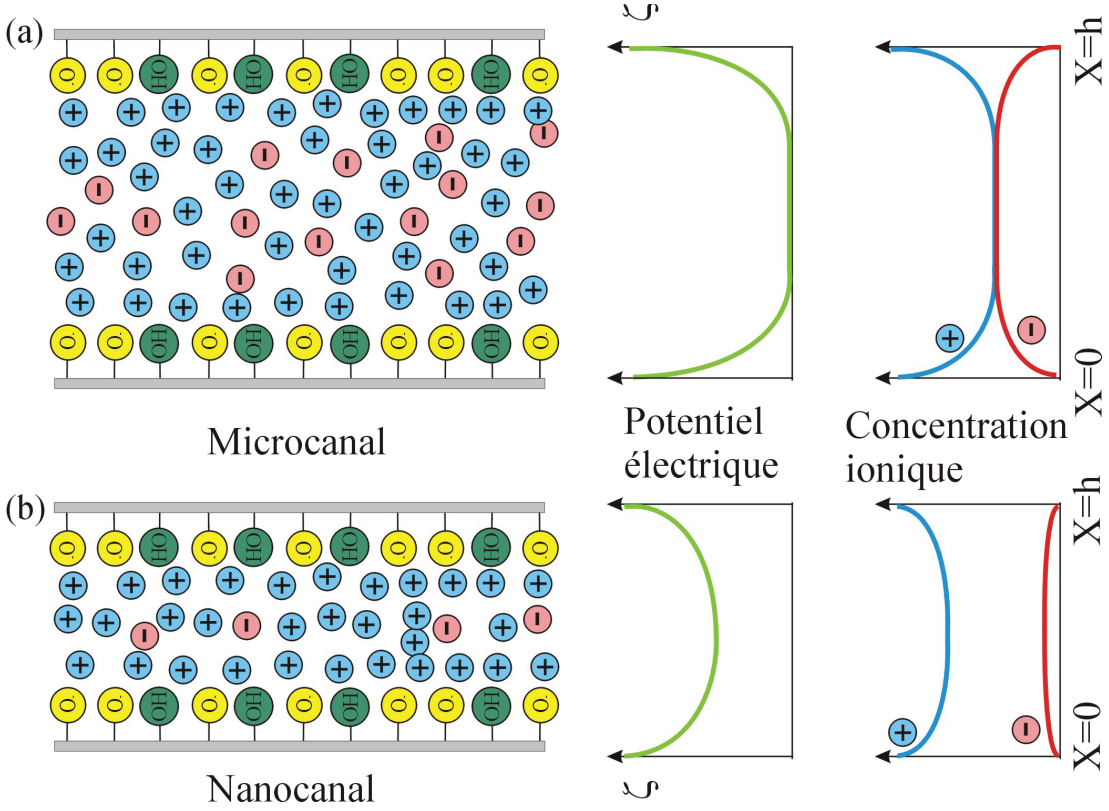


FIGURE 5.2 – Représentation schématique de la répartition des potentiels électriques ainsi que des charges ioniques au sein d'un micro-canal (a) et d'un nano-canal (b).

Prenons l'exemple d'un canal en silice de $\sim 50nm$ de diamètre et remplie d'une solution de KCl à $10^{-4}M$. Dans ce type de solution, le potentiel ζ de la silice est négatif avec une valeur proche de $-65mV$[1]. Un calcul issue de l'équation (5.9) montre que le potentiel électrique au centre du canal est de $-48mV$ dans ces conditions. Cette situation va garantir l'exclusion ionique des ions co-ions négatifs de type OH^- et Cl^- dans le canal. A contrario, elle va favoriser la présence des contre-ions positifs de type K^+ et H^+.

D'un point de vue du vocabulaire, on emploiera le terme de nano-canal lorsque le diamètre sera suffisamment petit pour obtenir un recouvrement des couches diffuses. On admet généralement que cette condition est réalisée pour des diamètres de canaux typiquement compris entre 1 et $100nm$. En effet, il est très rare d'utiliser des solutions de concentrations $< 10^{-5}M$ (i.e. $\lambda_D > 100nm$). Par exemple, dans les applications liées aux sciences séparatives (cf. Chapitre 1), les solutions utilisées sont en général tamponnées pour maintenir un pH stable. Un tampon ne sera jamais efficace si sa concentration molaire est $< 10^{-4}M$.

5.1.4 Nanofluidique et sélectivité de charge

Ce phénomène de recouvrement des couches diffuses dans les nano-canaux est inclus dans une thématique de recherche plus vaste et relativement récente : la nanofluidique. Il faut être vigilant lorsque l'on définie le terme de nanofluidique qui ne se limite pas à la seule étude du transport fluidique dans les nano-canaux. Dans un article publié en 2005, Eijkel et Van Den Berg[11] définissent cette science d'une manière beaucoup plus large :

"Nanofluidics is often defined as the study and application of fluid flow ***in*** *and* ***around*** *nanosized objects."*

Pour être clair, cette définition sous-entend qu'au moins une des dimensions du système étudié soit $< 100nm$[4]. Cela inclue tous les travaux concernant la manipulation d'entités de dimensions nanométriques, la science des traitements de surface, voire la science des colloïdes[11].

Néanmoins, les applications relatives aux phénomènes de recouvrement des couches diffuses constituent à ce jour une part importante des travaux dans le domaine de la nanofluidique. En effet, nous avons montré dans le Chapitre 1 que de nombreuses techniques de fabrication sont largement accessibles pour l'obtention de nano-canaux et de membranes nanoporeuses. Nous avons également souligné dans ce chapitre l'importance de fabriquer des membranes structurées afin d'optimiser les performances de ces structures en termes de sélectivité et de perméabilité.

Sélectivité de charge

Or, lorsque les nano-canaux (i.e. les pores dans les membranes) sont de dimensions nanométriques, les relations détaillées dans la Section 1.2.3, sont modifiées. En effet, des interactions de type électrostatiques viennent s'ajouter aux interactions de types stériques[12][13].

Lors d'une opération de filtration, le phénomène de recouvrement des couches diffuses créé une véritable barrière de potentiel qui va faciliter le passage des entités de signes opposés à la charge de la surface (voir Figure 5.3). A contrario, le passage des entités dont la charge est de même signe que la surface ne sera pas facilité. On parlera ici de sélectivité de charge[10].

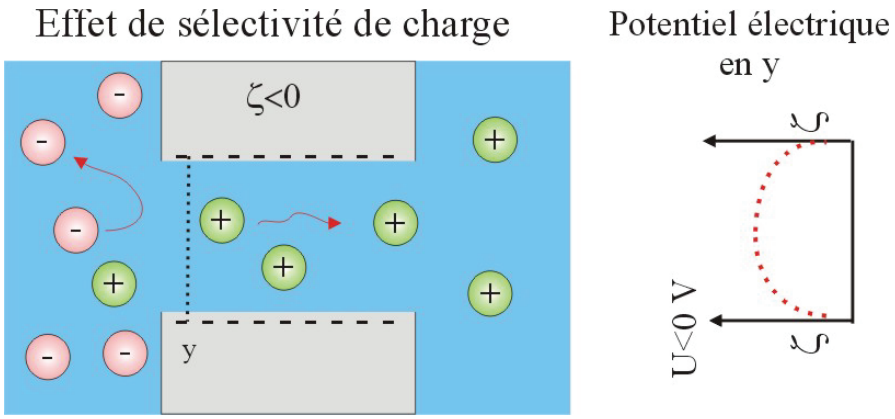


FIGURE 5.3 – Représentation schématique de l'effet de sélectivité de charge dans un nano-canal présentant une charge de surface négative.

5.1.5 Conséquence de la sélectivité de charge sur le transport ionique

Cette propriété de sélectivité de charge vis-à-vis d'ions ou de particules chargées, peut être exploitée spécifiquement pour des applications utilisables en sciences séparatives. Parmi les plus connues, on pourra citer l'électro-préconcentration de molécules ou la rétention ionique[7].

L'électro-préconcentration

Le principe de l'électro-préconcentration consiste à accumuler des espèces chargées présentes dans une solution à l'entrée d'un nano-canal par effet d'Exclusion-Enrichissement. Dans ce type de dispositif, un potentiel électrique est appliqué via deux électrodes placées aux entrées et sorties fluidiques afin de mettre en mouvement les espèces chargées sous l'effet de forces électrophorétiques (notion qui sera abordée dans la Section 5.2.1).

Pour illustrer ce propos, une expérience de préconcentration a été réalisée par Pu et col.[14] à partir d'une molécule organique fluorescente chargée négativement : La fluoresceine. Le dispositif qu'ils ont utilisé était formé de deux réservoirs micrométriques en verre, séparés par un nano-canal de $60nm$ de diamètre. Nous avons reporté sur la Figure 5.4 deux résultats d'expériences de préconcentration qui ont été obtenues sous un potentiel appliqué de $100V$, à partir de solutions de forces ioniques différentes (solution A : $30\mu M$ de fluorescéine $+20\mu M$ de tampon Sodium-Tetraborate ; solution B : $30\mu M$ de fluorescéine $+3mM$ de tampon Sodium-Tetraborate).

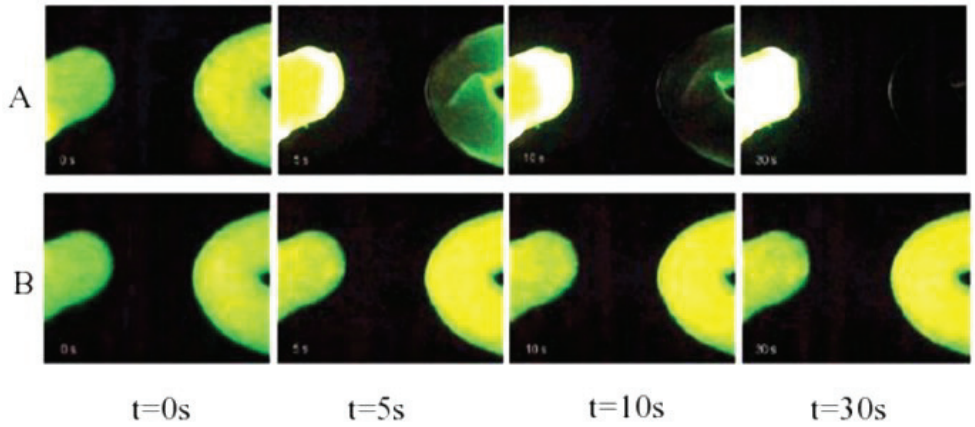


FIGURE 5.4 – Phénomène de préconcentration de fluorescéine à l'entrée d'un nano-canal pour différentes forces ioniques. La préconcentration est maximale pour les faibles forces ioniques (A) et quasi inexistante pour les fortes forces ioniques (B) ; selon[14].

A $t = 0s$, les deux réservoirs sont préalablement remplis par la solution à étudier et fluorescent par conséquent à la même intensité. Au bout de $30s$, le nano-canal remplie par la solution A laisse apparaitre un pic de fluorescence dans le réservoir d'entrée et une absence totale de fluorescence dans le réservoir de sortie. En revanche, les réservoirs d'entrée et de sortie du nano-canal remplie par la solution B continuent de fluorescer à la même intensité.

Durant l'expérience, la fluorescéine de charge négative est attirée sous l'effet du champ électrique vers le réservoir de droite connecté à l'anode. Dans les conditions expérimentales étudiées, le nano-canal en verre possède une charge de surface négative (i.e. $\zeta < 0mV$). Pour la solution A de faible force ionique, la longueur de Debye est large et le phénomène de recouvrement des couches diffuses se produit. Par conséquent, le passage de la fluorescéine chargée négativement n'est pas favorisé due au phénomène d'exclusion ionique. Il se produit alors un phénomène d'accumulation de fluorescéine dans le réservoir d'entrée du nano-canal et un phénomène de déplétion de fluorescéine dans le réservoir de sortie. En revanche, pour les solutions de forces ioniques plus élevées, la longueur de Debye est faible et le phénomène de recouvrement des couches diffuses n'est pas optimal. Les molécules fluorescentes ne sont dans ce cas là, pas arrêtées à l'entrée du nano-canal et peuvent transiter dans le deuxième réservoir.

La rétention ionique

A la différence de l'électro-préconcentration, la rétention ionique consiste à appliquer une différence de pression entre l'entrée et la sortie d'un nano-canal pour filtrer les ions en fonction de leur charge. Ce phénomène est couramment

exploité dans les applications de filtrations de sels dans les membranes nanoporeuses et reste peu étudié à l'échelle du nano-canal[15].

A titre d'exemple, la Figure 5.5 illustre la sélectivité (en termes de rétention ionique) d'une membrane nanoporeuse en TiO_2 vis-à-vis de trois types de sels à différents pH[16]. En solution aqueuse, ces sels vont se dissocier selon les réactions :

$$K_2\,SO_4 \rightarrow 2\,K^+ + SO_4^{2-}, \tag{5.11}$$

$$Mg\,Cl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2\,Cl^-, \tag{5.12}$$

$$K\,Cl \rightarrow K^+ + Cl^-. \tag{5.13}$$

Comme nous l'avons introduit en début de cette section, la charge de surface de la paroi d'un matériau varie en fonction du pH de la solution. Sur l'exemple de la Figure 5.5, la membrane est caractérisée par un point isoélectrique à un pH de $6,2$.

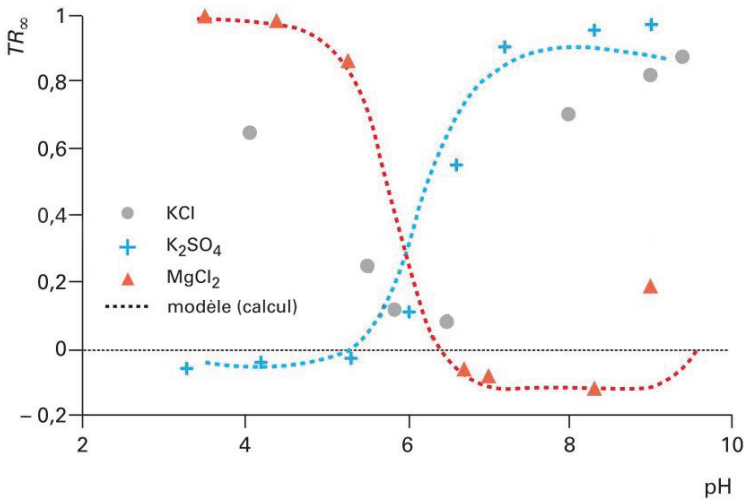


FIGURE 5.5 – Rétention intrinsèques par une membrane de nanofiltration en TiO_2 vis-à-vis de différents types de sels à différents pH (pour une concentration de 1mM). Selon[15].

Pour des pH > 7, la charge de surface de la membrane est négative. Les sels comportant un anion divalent et un cation monovalent comme K_2SO_4 (cf. équation (5.11)) sont retenus de façon importante ($TR \sim 1$). A contrario, les sels comportant un cation divalent et un anion monovalent comme $Mg\,Cl_2$ (cf. équation (5.12)) présentent un taux de rétention faible. Pour des pH < 5, le potentiel ζ de la membrane est positif et le taux de rétention des deux types d'ions

est inversé. Pour un pH proche du point isoélectrique, les taux de rétention sont faibles, ce qui tend à annuler l'effet de sélectivité de charge. En revanche, les sels de type 1 :1 comme le KCl (cf. équation (5.13)) présentent une rétention quasi symétrique autour du point isoélectrique.

Ces résultats permettent ici de souligner l'influence de la valence d'une espèce chargée sur le transport ionique sélectif à travers une membrane nanoporeuse de potentiel ζ non nul. Il est également intéressant de noter que pour des pH autour du point isoélectrique (typiquement entre 5 et 7), le taux de rétention en sel est directement modulé par la valeur du potentiel ζ.

Dans ce manuscrit, nous n'avons pas cherché à lister de manière exhaustive le nombre de travaux spécifiques traitant du transport d'espèces chargées dans les nano-canaux. Le lecteur pourra se reporter aux références[5][10][15][17][18] pour obtenir une vision plus approfondie sur ce sujet relativement vaste.

5.2 Moduler le potentiel ζ : Enjeux, applications et verrous

Nous avons vu dans la section précédente que le potentiel ζ à la paroi d'un matériau est une grandeur importante en science séparative. Il influence notamment la répartition du potentiel électrique dans un nano-canal, avec la conséquence de favoriser ou non le transport des espèces chargées.

5.2.1 Intérêt de moduler le potentiel ζ et conséquences

Depuis quelques années, on cherche à moduler le signe et la valeur du potentiel ζ à la paroi d'un matériau polarisable par application d'un potentiel électrique radial. Nous allons maintenant introduire les applications ambitieuses en micro- et nano-fluidique auquel cela pourrait conduire.

Contrôler la sélectivité de charge

Considérons un nano-canal polarisable, remplie d'une solution donnée qui favorise l'effet d'exclusion-enrichissement (cf. Section 5.1.3). Dans ce cas précis, le transfert des espèces chargées à travers le nano-canal va alors dépendre du signe et de la valeur du potentiel ζ à la paroi. Le concept du contrôle électrostatique sous entends que le potentiel ζ pourrait être totalement contrôlé via une tension extérieure appliquée à la paroi du matériau.

Pour bien comprendre le principe du contrôle électrostatique, nous allons décrire un cas purement "idéalisé" qui ne reflète en rien la réalité physique du problème. Dans le cas où le potentiel appliqué est négatif, la paroi du matériau va se charger négativement avec la conséquence de rendre le signe du potentiel ζ négatif (voir Figure 5.6.a). Lors de la mise en écoulement du liquide par le bais d'une pression ou d'un champ électrique (voir Figures 5.6 et 5.17), les co-ions de signe négatif vont être exclus du nano-canal. En revanche, les contre-ions de signe positif pourront franchir le nano-canal. A contrario, si le potentiel appliqué est positif, la paroi va se charger positivement. Le potentiel ζ changera ainsi de signe, ce qui conduira à une inversion du transport sélectif des co-ions de signe positif et des contre-ions de signe négatif (voir Figure 5.6.b).

Le fait de pouvoir moduler le potentiel ζ de manière électrostatique, offre un degré de contrôle supplémentaire au niveau de la sélectivité d'un nano-canal ou d'une membrane nanoporeuse (structurée ou non) vis-à-vis d'espèces chargées.

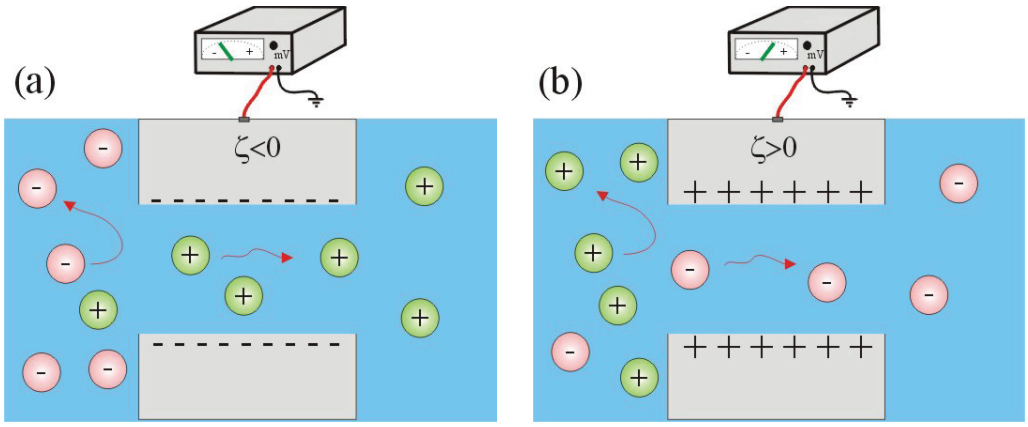


FIGURE 5.6 – Représentation schématique du contrôle électrostatique de la charge de surface d'un nano-canal et implication sur le transport ionique. (a) Le potentiel appliqué V_g est positif, le potentiel ζ devient négatif et les co-ions négatifs sont exclues. (b) Le potentiel appliqué V_g est négatif, le potentiel ζ devient positif et les ions co-ions positifs sont exclus.

Prenons l'exemple d'un analyte biologique dont on désirerait préconcentrer certains des constituants en fonction de leur charge (des protéines notamment). Lorsque cet analyte qui est caractérisé par un pH et une force ionique qui lui est propre va traverser un nano-canal formé dans un matériau donné, il fixera le potentiel ζ de la surface. Dans ce cas, chaque constituant de l'analyte sera plus ou moins apte à franchir le nano-canal en fonction du signe et de la valence de sa charge (cf. Section 5.1.4). En revanche, la possibilité de moduler le potentiel ζ permettrait de sélectionner les espèces que l'on désirerait préconcentrer indépendamment du pH et de la force ionique de l'analyte.

Améliorer les critères de séparation en électrophorèse capillaire

L'objectif lié à la modulation du potentiel ζ ne se limite pas à la seule échelle du nano-canal. Nous allons maintenant voir qu'à une échelle micrométrique, d'autres applications sont également envisageables.

Soit un micro-canal quelconque, de largeur h et rempli d'un électrolyte à concentration ionique et à pH donnés. Lorsque l'on applique un potentiel électrique par l'intermédiaire d'électrodes placées aux entrées et sorties du canal, les contre-ions mobiles situés dans la couche diffuse sont mis en mouvement le long de la paroi (voir Figure 5.7.a). Sous l'effet de la viscosité, le déplacement de la couche diffuse induit un écoulement laminaire de l'ensemble du liquide dans le micro-canal[1][7].

Ce phénomène est nommé électro-osmose et peut se décrire à partir du formalisme de Navier-Stokes[8]. Dans le cas d'un micro-canal (i.e. $\lambda_D << h$), le profil

de vitesse est plat et l'écoulement est de type bouchon (voir Figure 5.7.b)[1][19]. Dans ce cas précis, la vitesse électro-osmotique du fluide ν_{eo} peut être décrite par la relation d'Helmholtz-Smoluchowski[20] :

$$\nu_{eo} = \mu_{eo}\, E = \frac{\varepsilon_r\, \varepsilon_0\, \zeta}{\eta}\, E, \tag{5.14}$$

où E est le champ électrique appliqué, μ_{eo} la mobilité électro-osmotique, ε_r la permittivité diélectrique relative de l'électrolyte, et η sa viscosité. Il est important de noter ici que la vitesse électro-osmotique est proportionnelle au potentiel ζ.

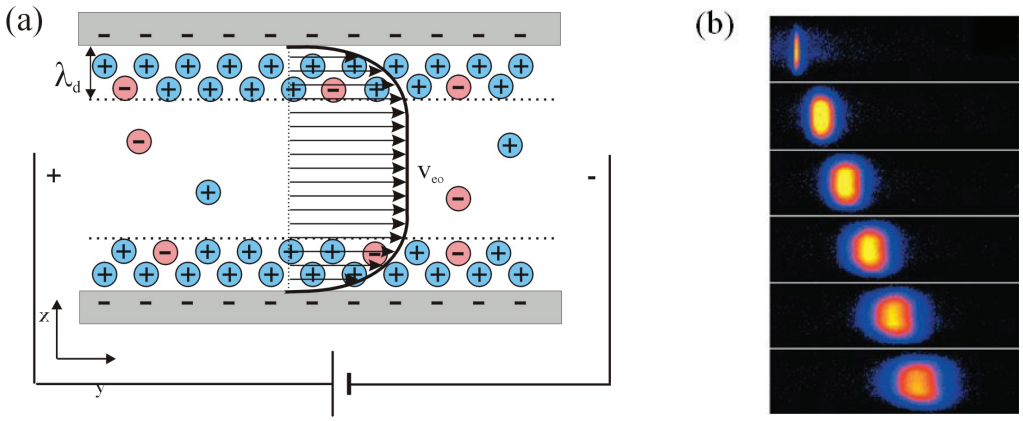


FIGURE 5.7 – (a) Vitesse électro-osmotique induite par le déplacement de la couche diffuse sous l'effet d'un champ électrique externe[7]. (b) Profil d'écoulement bouchon d'une espèce chargée migrant sous flux électro-osmotique. Selon[21].

Dans le domaine des techniques séparatives, le phénomène d'électroosmose est utilisé pour mettre en mouvement des liquides dans des micro-canaux. On parle plus couramment de systèmes de pompage électrocinétiques[1]. La modulation du potentiel ζ par un potentiel de grille permettrait ici de contrôler et réguler la vitesse de l'écoulement du fluide dans les micro-canaux.

Une deuxième application liée à la modulation du flux électro-osmotique, permettrait d'améliorer les critères de séparation en électrophorèse capillaire. L'électrophorèse capillaire se définit comme une technique de séparation d'espèces chargées dans une même solution (protéines, molécules, nanoparticules...). Lorsque ces espèces chargées sont soumises à un champ électrique transverse E dans un capillaire ou un micro-canal, elles migrent avec une vitesse électrophorétique ν_e définie par[1] :

$$\nu_e = \mu_e\, E = \frac{q}{6\,\pi\,\eta\,r}\, E, \tag{5.15}$$

où μ_e est la mobilité électrophorétique, q la charge de l'espèce à séparer et r son rayon hydrodynamique apparent. Les différentes espèces de l'échantillon migrent donc à leur vitesse propre, appellée vitesse apparente, somme algébrique de la vitesse électro-osmotique (équation (5.14)) et électrophorétique (équation (5.15)) :

$$\nu_{app} = \nu_e + \nu_{eo} = \mu_{app}\, E = (\mu_e + \mu_{eo})\, E = \left(\frac{q}{6\,\pi\,\eta\,r} + \frac{\varepsilon_r\,\varepsilon_0\,\zeta}{\eta} \right) E. \qquad (5.16)$$

Une expérience d'électrophorèse capillaire, consiste à mesurer le temps de migration des espèces à séparer au niveau d'un détecteur placé à la sortie du canal. Les signaux de détection des espèces chargées, ont en général une forme de pics gaussiens caractéristiques d'un écoulement bouchon (voir Figure 5.8).

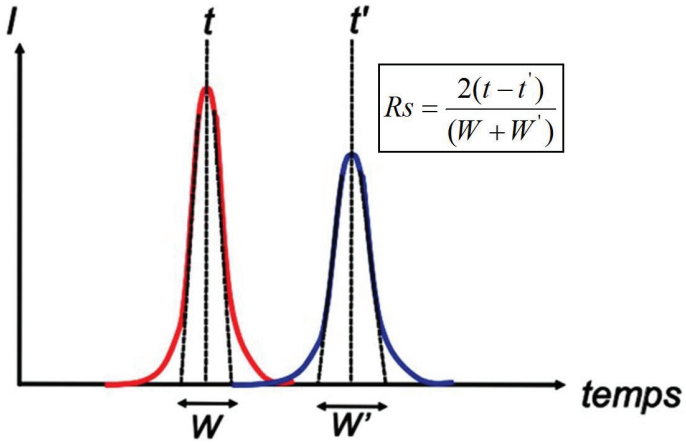


FIGURE 5.8 – Représentation schématique d'un enregistrement de signaux de détections lors d'une expérience d'électrophorèse capillaire entre deux entités. Le critère de résolution noté Rs est défini en fonction de l'espacement et de la largeur des pics. Selon[7].

L'efficacité de ce type de mesure résulte dans l'optimisation de la résolution des pics de séparation. On peut définir un paramètre de résolution noté Rs, qui permet de différencier deux pics successifs à séparer entre deux entités A et B. Ce paramètre de résolution sera d'autant plus optimal que les pics seront à la fois :

- Les plus fins possibles (largeur W et W' sur la Figure 5.8).
- Les plus espacés possibles ($t - t'$ sur la Figure 5.8).

Si les éspèces A et B sont caractérisées par une mobilité électrophorétique μ_A et μ_B, le paramètre de résolution peut etre exprimé de manière théorique sous

la forme[20] :

$$Rs = C \frac{(\mu_A - \mu_B)}{\sqrt{\frac{(\mu_A+\mu_B)}{2} - \mu_{eo}}}, \tag{5.17}$$

où C est une constante qui tient compte des différents paramètres géométriques et électriques du système de séparation. Dans la plupart des solutions étudiées, il est rare de trouver uniquement deux espèces à séparer. Une solution est en général composée d'un mélange complexe d'espèces parfois difficiles à discriminer. Contrôler le potentiel ζ de manière active au cour d'une expérience, reviendrait à contrôler la mobilité μ_{eo} (i.e. adapter le Rs), afin d'améliorer les protocoles de séparation électrophorétique[20].

5.2.2 Contrôle électrostatique d'une interface SOE : Concepts théoriques

Le contrôle électrostatique des charges à l'intérieur d'un nano-canal ou d'une membrane (poreuse ou structurée) nécessite d'employer un matériau polarisable. Dans le Chapitre 1, nous avons montré que le silicium est à ce jour le seul matériau adapté à la réalisation de membranes polarisables performantes en termes de sélectivité, de perméabilité et de surfaces spécifiques. En toute rigueur, le silicium n'est jamais plongé directement dans un liquide mais sert de support conducteur à une fine couche diélectrique intermédiaire. Par analogie avec une interface MOS utilisée en électronique (pour *Metal Oxide Semiconductor*), nous noterons l'interface silicium/couche diélectrique/liquide par SOE (pour *Semiconductor Oxide Electrolyte*).

Polarisation de l'interface

Comme nous l'avons introduit dans la Section 5.1, il apparait à la paroi d'une interface solide/liquide, une charge de surface σ_0 qui est issue de processus acido-basiques de la dernière couche atomique (voir Figure 5.9.a).

Pour maintenir l'électro-neutralité, cette charge de surface σ_0 se retrouve entièrement compensée dans la couche diffuse par une densité de charges contre ionique σ_{DL} (pour *diffuse layer*) égale et opposée[22] :

$$\sigma_0 = -\sigma_{DL}. \tag{5.18}$$

A partir du modèle de Poisson Boltzmann appliqué dans le cas d'un électrolyte symétrique, on peut montrer que la densité de charge dans la couche diffuse σ_{DL} est reliée au potentiel ζ par l'équation générale de Grahame[1][22] :

$$\sigma_{DL} = \sqrt{8\,\varepsilon_r\,\varepsilon_0\,k\,T\,n_0}\,\sinh\left(\frac{q\,z\,\zeta}{k\,T}\right) = -\sigma_0, \tag{5.19}$$

où z est la valence des ions et n_0 leur concentration infiniment loin de la surface. Cette équation est fondamentale car elle permet d'expliquer le principe de fonctionnement d'une interface SOE polarisée.

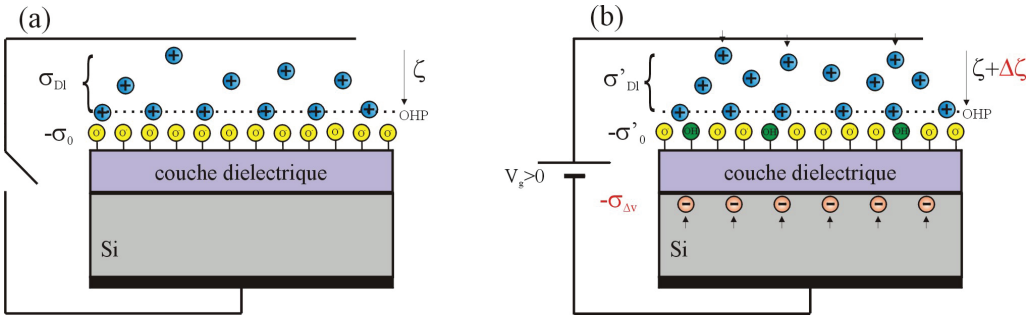


FIGURE 5.9 – Représentation schématique simplifiée de la répartition des charges ioniques et électrique au niveau d'une interface SOE. (a) Sans polarisation à la grille. (b) Avec polarisation à la grille.

Lorsqu'un potentiel V_g est appliquée au niveau du silicium (g pour potentiel de grille), l'interface SOE adopte un comportement capacitif (notion qui sera abordée dans le Chapitre 7). Pour rester clair et cohérent tout au long du manuscrit, la borne positive du générateur sera toujours connectée du côte de l'électrolyte. Selon le signe de V_g, une quantité de charges $\sigma_{\Delta V}$ est déplacée à la fois dans le silicium et dans le liquide (voir Figure 5.9.b). Du côté du liquide, cette charge $\sigma_{\Delta V}$ peut modifier à la fois la densité de charge dans la couche diffuse σ_{DL} ainsi que la charge de surface à la paroi σ_0. Par principe de conservation des charges, la relation (5.18) devient alors :

$$\sigma'_{DL} = -(\sigma'_0 + \sigma_{\Delta V}), \tag{5.20}$$

où σ'_{DL} et σ'_0 sont respectivement les densités de charges dans la couche diffuse et la charge de surface après polarisation. A partir de là, en couplant l'équation (5.19) à l'équation (5.20), on peut relier la modulation du potentiel ζ noté $\Delta\zeta$, avec la charge déplacée $\sigma_{\Delta V}$ par l'expression :

$$\sigma'_{DL} = \sqrt{8\,\varepsilon_r\,\varepsilon_0\,k\,T\,n_0}\,\sinh\left(\frac{q\,z\,(\zeta+\Delta\zeta)}{k\,T}\right) = -(\sigma'_0 + \sigma_{\Delta V}). \tag{5.21}$$

Et pour finir :

$$\Delta\zeta = \frac{k\,T}{q\,z}\,\sinh^{-1}\left(\frac{\sigma'_0 + \sigma_{\Delta V}}{\sqrt{8\,\varepsilon_r\,\varepsilon_0\,k\,T\,n_0}}\right) - \zeta. \tag{5.22}$$

Cette équation à priori complexe est fondamentale dans cette étude car elle dicte l'évolution du potentiel ζ d'une interface SOE soumise à une charge déplacée $\sigma_{\Delta V}$. Nous verrons plus en détails dans les Chapitres 6 et 7 qu'une partie des enjeux de ce travail de recherche va consister à evaluer les paramètres σ'_0 et $\sigma_{\Delta V}$.

5.2.3 Du transistor MOS-FET au transistor SOE-FET

L'idée de moduler la charge de surface est apparue dans les années 1990 avec les premiers travaux expérimentaux de Wu et col.[23] qui cherchèrent à modifier le flux électro-osmotique à l'intérieur d'un capillaire de silice par application d'un fort potentiel extérieur radial. Il furent rapidement suivies par des travaux plus théoriques de l'équipe de Ghowsi et col.[24] qui nommèrent ce type de dispositif MIEEK-FED, pour *Metal Insulator Electrolyte Electrokinetic-Field Effect Device* par similitude avec un transistor MOS-FET utilisé en électronique (voir Figure 5.10.a)[25]. Pour bien comprendre l'analogie, nous allons introduire brièvement le principe de fonctionnement d'un transistor MOS-FET.

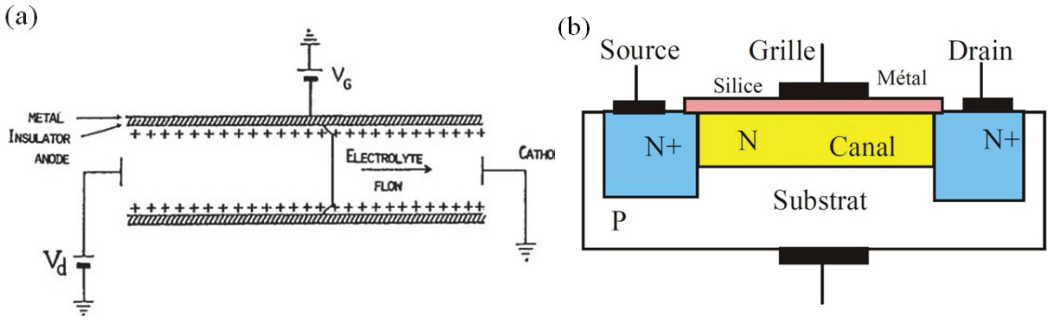


FIGURE 5.10 – Représentations schématiques. (a) Premier concept de transistor fluidique à effet de champs. Selon[24] (b) Transistor MOS-FET utilisé en électronique.

Principe du transistor MOS-FET

MOS-FET est un acronyme pour "*Metal Oxide Semiconductor-Field Effect Transistor*". Ce type de dispositif est composé d'un canal de conduction électrique en silicium séparant la source (électrode d'entrée) et le drain (électrode de sortie). Les électrodes de source et de drain, sont en général en silicium plus dopé que le canal de conduction. Une troisième électrode métallique appelée la grille, est physiquement et électriquement séparée du canal de conduction par une couche mince diélectrique (d'où le terme MOS). Une architecture schématique d'un transistor MOS-FET à canal N et avec une couche diélectrique en silice (SiO_2), est représentée sur la Figure 5.10.b. Dans un transistor à effet de champs (FET), la conductivité électrique entre la source et le drain peut être modulée par application d'un potentiel transverse sur la grille métallique. Sous polarisation de la grille, la couche diélectrique joue le rôle de condensateur plan. Selon le signe du potentiel appliqué, les charges libres présentes dans le canal de conduction seront accumulées ou déplétées de l'interface silicium/couche diélectrique. En d'autres termes, la polarisation de la grille permet de jouer sur la largeur W de la zone de charge d'espace présente à l'interface (cf. Chapitre 2 et

3 pour une description plus complète sur la ZCE).

Malgré une conception totalement différente, le principe de fonctionnement du transistor fluidique MIEEK-FED de 1991 était similaire à celui du transistor MOS-FET :

- Le canal fluidique où est appliqué le champ électrique transverse responsable de la mise en mouvement du liquide par électroosmose, est équivalent au canal de conduction source/drain dans le transistor MOS-FET.
- Les parois du canal sont constituées d'un matériau diélectrique qui peut être polarisé par une électrode de grille extérieure. La couche diffuse du transistor fluidique va jouer un rôle équivalent à la ZCE dans le transistor MOS-FET (basé sur le principe d'accumulation de charges détaillé dans la Section 5.2.2).

5.2.4 Description de quelques applications existantes et perspectives

Durant les années 90, les potentialités offertes par les transistors fluidiques ont conduit à un certain nombre de publications[26] et de brevets[27][28] majoritairement tournés vers des applications en électrophorèse capillaire. La particularité de ces dispositifs basés sur l'utilisation de capillaires de silice est de nécessiter d'appliquer de fort champs radiaux afin d'observer une éventuelle modulation du flux électro-osmotique[7]. A ce jour, l'efficacité de ces dispositifs reste discutable car aucun d'entre eux n'a été intégré dans des systèmes de séparation commerciaux.

En 1999, Schasfoort et col.[29] furent les premier à fabriquer un dispositif d'électrophorèse miniaturisé, plus adapté aux dimensions qui sont actuellement recherchés dans les laboratoires sur puce et autres microsystèmes. Ce dispositif dénommé "flow-FET" qui est illustré sur la Figure 5.11.a, était constitué d'un canal micrométrique gravé dans du silicium et recouvert par une couche diélectrique de nitrure (Si_3N_4) de $390nm$ d'épaisseur. Expérimentalement, ils mesurèrent une modulation du flux électro-osmotique en appliquant des potentiels proches de $60V$ sur la couche diélectrique. Dans la suite du manuscrit, nous définirons ce type de transistor comme SOE-FET (*Semiconductor Oxide Electrolyte-Field Effect Transistor*).

On recense dans la littérature différente applications qui sont basées sur le principe du contrôle électrostatique des charges au sein de micro-/nano-canaux. Outre les microsystèmes dédiés à l'amélioration des critères électrophorétiques, on commence à voir apparaitre des dispositifs qui permettent d'influencer le transport sélectif d'entités chargées dans des nano-canaux.

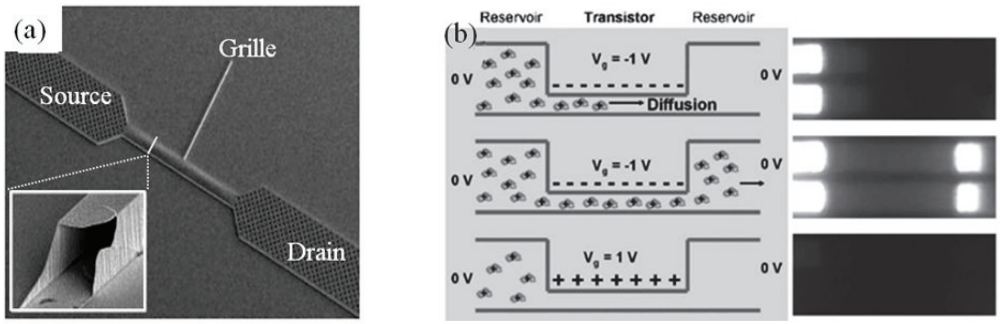


FIGURE 5.11 – (a) Premier transistor fluidique micrométrique dont les parois du canal ($25\mu m \times 25\mu m$) sont composée d'une couche diélectrique de Si_3N_4 d'épaisseur de $\sim 390nm$. Selon[29]. (b)Transistor à effet de champs utilisé pour moduler le transport de protéines sous l'effet d'un potentiel appliqué sur la grille. Selon[30].

A titre d'exemple, Karnik et col.[30], ont fabriqué un transistor "passant/bloquant" vis-à-vis du passage de protéines chargées (de l'Avidine marquée par un fluorophore Alexa 488). Sur l'image de la Figure 5.11.b, l'effet de sélectivité de charge modulée par un potentiel de grille a été validé. Lorsque un potentiel de $-1V$ est appliqué sur une couche diélectrique composée de SiO_2, les protéines chargée positivement franchissent le nano-canal par diffusion et fluorescent dans le deuxième réservoir. Lorsque le potentiel appliqué est positif, ces protéines de même charge sont alors bloquées.

Perspectives actuelles

Depuis quelques années, de nombreuses équipes de recherches se tournent vers des études plus fondamentales qui consistent à quantifier par différentes approches les conséquences liées à l'application d'une tension de grille au niveau de couches polarisées. Dans la section suivante, nous allons décrire différentes techniques de caractérisation du potentiel ζ et dans certains cas, les interprétations qui sont associées aux mesures réalisées sous polarisation. Par ce biais, nous montrerons que l'utilisation d'une technique de caractérisation du potentiel ζ par courant d'écoulement va offrir des perspectives quant à la compréhension de la physique au niveau des interfaces de type SOE et MOE (pour *Metal Oxide Semiconductor*).

5.3 Description des techniques de caractérisation de la modulation du potentiel ζ sous polarisation

Nous allons maintenant voir les différentes approches récentes qui permettent de caractériser la modulation du potentiel ζ sur des interfaces polarisées. Nous allons particulièrement insister sur les avantages et inconvénients liés à chacune d'entres elles.

5.3.1 Mesures de conductances dans un nano-canal

Une première technique de caractérisation est basée sur la mesure de conductance dans un nano-canal. Pour bien comprendre, considérons tout d'abord un nano-canal remplie par une solution de KCl à différentes concentrations molaires. Lorsqu'un potentiel électrique est appliqué entre 2 électrodes placées aux entrées et sorties du nano-canal, le courant associé permet de remonter à la conductance G. La Figure 5.12 est une représentation schématique de l'allure caractéristique de la conductance du nano-canal en fonction de la concentration en KCl utilisée.

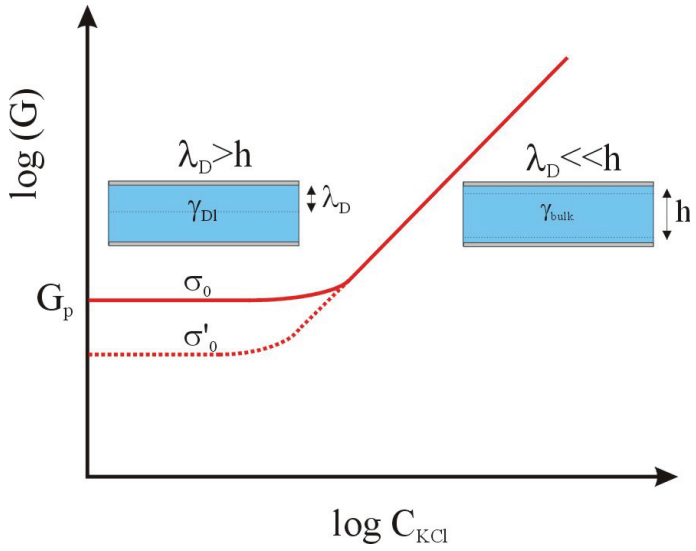


FIGURE 5.12 – Allure caractéristique d'une mesure de conductance dans un nano-canal en fonction de la concentration de KCl utilisée. Il existe une concentration caractéristique qui sépare un régime où la conductance varie avec la conductivité de la solution (droite) et un régime où la conductance varie avec la charge de surface (plateaux de gauche).

Lorsque la longueur de Debye reste bien inférieure à la hauteur du nano-canal, la conductance G mesurée est dominée par la conductivité ionique de l'électrolyte notée γ_{bulk}, qui varie linéairement avec la concentration molaire des

ions présents dans la solution. En revanche, lorsque la concentration en sels est suffisamment faible pour promouvoir le phénomène de recouvrement des couches diffuses, la mesure de conductance atteint un plateau qui ne varie plus avec la concentration. Cette conductance est dite de plateau et se note couramment G_p. Expérimentalement, il a été montré qu'une modification de la charge de surface par traitements chimiques[31] ou par simple modification du pH[32], permettait de modifier l'amplitude de la conductance G_p (courbe en pointillés sur la Figure 5.12).

Modulation électrostatique de G_p

On recense plusieurs travaux ayant modulé la conductance G_p dans des nano-canaux à interfaces SOE et MOE par contrôle électrostatique[32][33][34][35]. Dans ce type de transistor, un premier circuit électrique reliant les électrodes de source et de drain permet de mesurer la conductance du nano-canal. En parallèle, un deuxième circuit de polarisation permet de venir appliquer un potentiel V_g directement sur le nano-canal, tout en recueillant les courants de fuite qui y sont associés à travers la couche diélectrique (voir Figure 5.13.a).

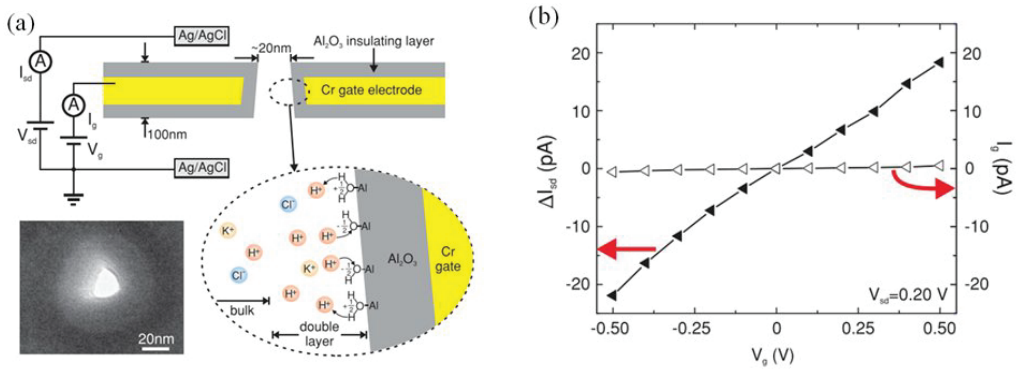


FIGURE 5.13 – (a) Représentation schématique d'un dispositif de modulation de conductance dans un nano-canal. (b) Mesure du courant ionique et des courants de fuite associés pour une gamme de tensions appliquées sur la grille comprise entre $-0,5V$ et $0,5V$. Selon[34].

Les résultats les plus probants ont été obtenus par Jiang et Stein[34], qui ont montré qu'il était possible de moduler le courant ionique (i.e. la conductance G_p) entre la source et le drain pour une gamme de potentiel de grille fixée entre $-0,5V$ et $0,5V$. La spécificité de ces travaux a été d'utiliser une couche fine d'alumine (Al_2O_3) de $25nm$ d'épaisseur, caractérisée par des courants de fuite $< 10pA$ à travers la couche diélectrique polarisée (voir Figure 5.13.a et Figure 5.13.b). Ainsi, la variation de G_p est uniquement d'origine électrostatique, et non due à des courants parasites transverses. Ils ont par ce biais réussis à mesurer une variation relative de conductance G_p de $\sim 20\%$.

On citera également les travaux de Joshi et col.[33] qui ont réalisé ce type de mesure sur une membrane composée de 25 nanopores, avec une couche diélectrique en SiO_2 d'épaisseur de $1\mu m$. Ils ont montré qu'un potentiel appliqué de $10V$ sur la grille pouvait doubler la conductance G_p du canal source drain.

Avantages et inconvénients de la technique

L'avantage évident de cette technique est de garantir un effet du contrôle électrostatique sur la conductance du nano-canal, dans le cas ou les courants de fuite restent faibles. En revanche, il faut rester très prudent lorsque l'on cherche à estimer une variation du potentiel ζ par rapport à une mesure de conductance de surface.

Sans entrer dans les détails, certains travaux ont montré que la conductance de surface G_p résultait d'une contribution de la couche diffuse mobile et d'une contribution des ions immobiles adsorbés en surface (voir Figure 5.14)[8][36]. Or, l'équation de Grahame (équation (5.19)), ne tient compte que des ions définis à partir du plan externe de Helmholtz. Pour une surface d'oxyde, 85% des contre-ions sont présents dans la couche stagnante et peuvent par conséquent intervenir dans la mesure de G_p[4]. Lorsqu'un potentiel de grille est appliqué dans le nano-canal, il est à ce jour difficile de savoir par cette technique si la modulation de la conductance de surface est due à une modification de la concentration des contre-ions dans la couche diffuse (i.e. modulation du potentiel ζ), ou bien à une modification de la concentration des contre-ions adsorbés à la paroi (i.e. pas de modulation du potentiel ζ).

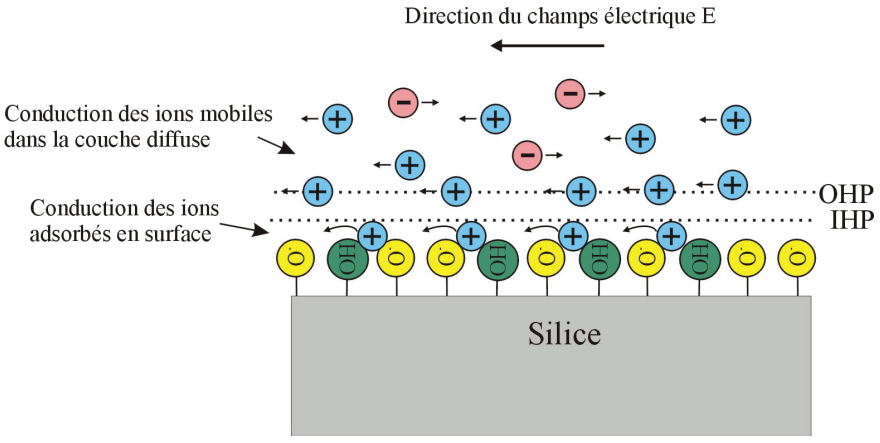


FIGURE 5.14 – Représentation schématique de la contribution des ions présents à l'interface liquide/solide dans la conduction de surface d'une surface de silice partiellement déprotonée.

5.3.2 Mesures électrocinétiques sous flux électro-osmotique

Comme nous l'avons largement mentionné dans la Section 5.2.1, les mesures électro-osmotiques ont historiquement été les premières utilisées pour mettre en avant l'effet "transistor". A ce jour, cette technique reste très employée de par sa simplicité de mise en place. Outre les applications qu'elle a engendrées en séparation électrophorétique, cette technique peut permettre d'accéder par la mesure au potentiel ζ d'une paroi d'un micro-canal.

Pour rappel, cette technique se base sur la mesure de la vitesse du fluide crée par la présence d'un champ électrique E transverse, définie par :

$$\nu_{eo} = \mu_{eo} E = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\eta} E. \tag{5.23}$$

Dans ce type d'expérience, la vitesse électro-osmotique est simplement mesurée par observation au microscope optique du déplacement de molécules fluorescentes. A titres d'exemple, On pourrait citer les travaux approfondis durant la thèse de Doctorat de Van der Wouden[37] qui a réussi à inverser le potentiel ζ de $-70mV$ à $+70mV$ par application d'un potentiel de grille de $-50V$ à $50V$ sur un canal polarisable composé d'une couche diélectrique de silice de $200nm$ d'épaisseur.

Inconvénients de la technique et alternatives

Les techniques électrocinétiques de caractérisations sous flux électro-osmotique peuvent cependant être discutées. En effet, l'estimation du potentiel ζ par la mesure de ν_{eo} nécessite que le champ électrique E soit constant au sein du canal. Il faut alors garantir qu'aucun courant de fuite ne traverse la couche diélectrique à travers le circuit de grille. La présence de ces courants parasites aurait pour conséquence de modifier la vitesse électro-osmotique ν_{eo} par une modification du champ transverse E, et non du potentiel ζ[20]. De plus, les champs électriques à appliquer pour créer un écoulement électro-osmotique satisfaisant sont en général proches de $\sim 10V.cm^{-1}$. Cela impose que la couche diélectrique soit suffisamment isolante pour ne pas faire l'objet de court-circuits.

En 2010, Plécis et col.[20] ont développé un nouveau type de transistor à interface de grille sans couche diélectrique. Ces couches qualifiées de polarisables (environ $\sim 100nm$), sont réalisées par dépôt d'un matériau comme du carbure de silicium (SiC), ou de l'aluminium (Al) directement connectés aux électrodes. Ce type de dispositif a été conçu pour "gommer" les problématiques dues au mauvais contrôle du champ électrique transverse. En effet, il n'est pas nécessaire ici d'appliquer des tensions de polarisation élevées pour avoir un effet capacitif maximal (au contraire des interfaces SOE et MOE). Dans ce cas là, la polarisation de la grille impacte directement la couche diffuse électrique dans le liquide.

Sur le schéma du dispositif représenté sur la Figure 5.15.a, on peut voir que le système de polarisation de l'interface est ajusté sur le potentiel des électrodes transverses (par contrôle potentiostatique). Par ce biais, la différence de potentiel entre l'interface polarisable et le liquide est faible avec la conséquence de limiter les courants de fuite.

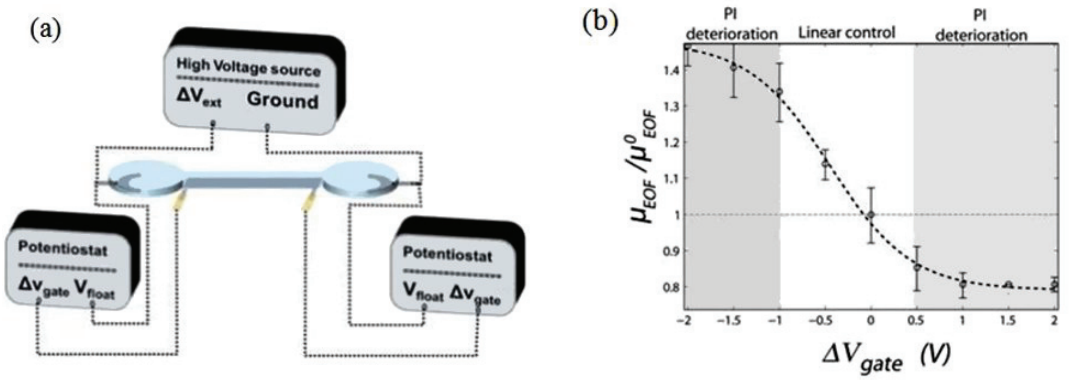


FIGURE 5.15 – (a) Représentation schématique d'un dispositif à interface polarisable avec contrôle potentiostatique de la grille. Variation relative de la mobilité électro-osmotique lors de la polarisation de l'interface.

Les résultats de mesures sous polarisation obtenus sur ce type de dispositif sont très encourageants. Ils ont permis de mettre en avant une variation relative de la mobilité électro-osmotique de 40% (i.e. du potentiel ζ), pour une variation de tension de grille de $1V$ (voir Figure 5.15.b).

5.3.3 Mesures par AFM à sonde colloïdale

Les techniques de caractérisation précédemment décrites sont dites indirectes. En effet, elles permettent d'accéder au potentiel ζ d'une surface par la mesure d'une grandeur intermédiaire (conductance, vitesse du flux électro-osmotique). Il existe cependant des mesures dites directes. C'est le cas des appareils de mesure de force de surface (SFA en anglais)[38] ou des plus récents AFM à sonde colloïdale[39][40].

L'AFM à sonde colloïdale est un outil qui permet de sonder des forces à longues portées entre deux surfaces chargées. Dans ce type de technique, une sonde colloïdale (en général une bille de borosilicate), est collée sur un levier AFM et vient interagir avec une surface plane d'un matériau dont on désire connaitre le potentiel ζ (voir Figure 5.16). Cette mesure est réalisée dans un environnement liquide, à partir d'une solution de concentration fixée.

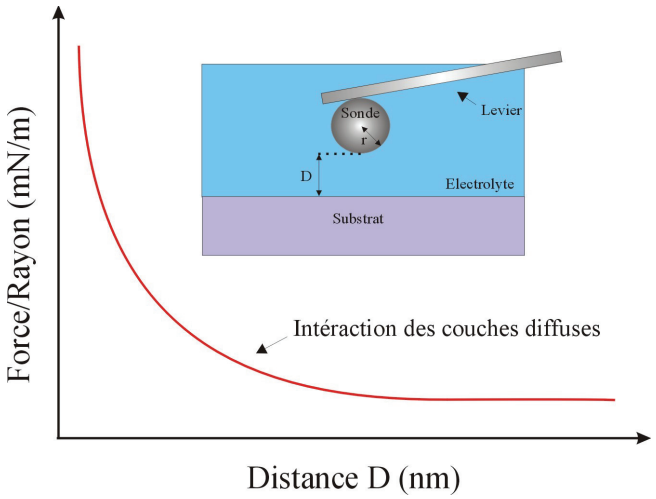


FIGURE 5.16 – Représentation schématique d'un profil de force d'interaction répulsive d'une sonde colloïdale à l'approche de la surface d'un substrat en milieu liquide.

Lorsque la sonde est suffisamment proche de la surface du substrat, l'appareil de mesure est capable de détecter les interactions électrostatiques qui sont dues au recouvrement des couches diffuses contre-ioniques. En appliquant la théorie DLVO (pour *Derjaguin Landau Vermey Overbeek*) que nous ne détaillerons pas ici, il est possible de remonter au potentiel ζ de la surface[41] à partir des mesures de forces en fonction de la distance séparant la sonde du substrat.

Cette technique a été utilisée par Papastravou et col.[42] pour mesurer la force d'interaction entre une sonde colloïdale et un substrat d'or polarisé. Ils ont notamment étudié l'influence du potentiel appliqué sur la valeur du potentiel ζ de différentes monocouches de SAMs préalablement déposées sur la surface d'or.

La Figure 5.17.a présente différents profils d'interaction entre la sonde et une surface d'or recouverte d'une monocouche de $11-$mercapto$-1-$undecanol. Pour une tension appliquée négative, l'interaction devient répulsive (F/R est positif) car le substrat d'or et la sonde en silice ont une charge de surface de même signe. A contrario, pour une tension appliquée positive, l'interaction devient attractive car le substrat d'or et la sonde en silice ont une charge de surface de signe opposé. Par le biais de ces mesures couplées au modèle DLVO, ils en ont déduit les valeurs du potentiel ζ associé à chaque courbe en fonction de la tension appliquée. Pour une gamme de tension appliqué de $1V$, ils ont obtenus une modulation du potentiel ζ de $-80mV$ à $+80mV$ (voir Figure 5.17.b).

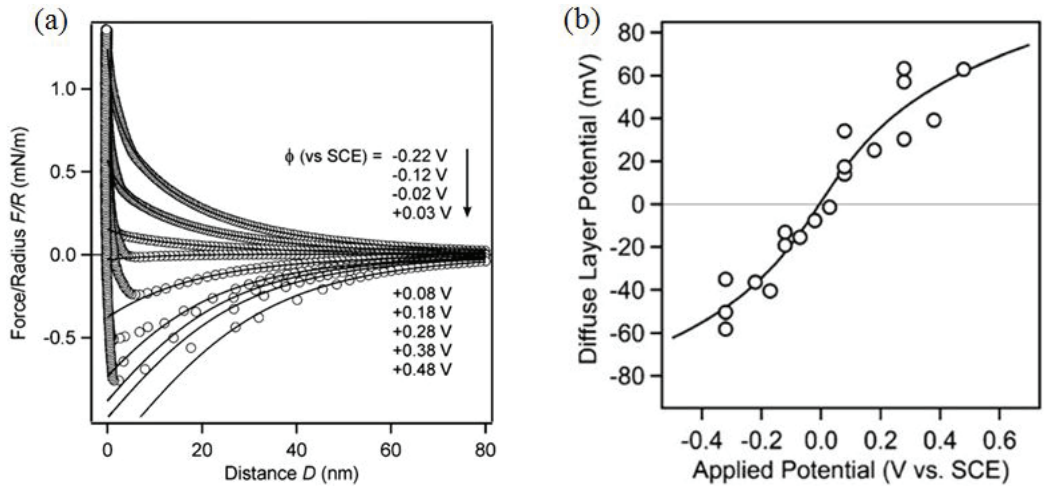


FIGURE 5.17 – (a) Profil des forces d'interaction entre une sonde colloïdale et une surface d'or recouverte d'une monocouche de SAMs sous différentes polarisations du substrat. (b) Variation associée du potentiel ζ en fonction de la polarisation. Selon[39].

Avantages et inconvénients de la technique

La caractérisation d'une surface polarisée par mesure de forces offre la possibilité d'accéder à la valeur modulée du potentiel ζ de manière directe. Il faut tout de même rester vigilant avec les résultats présentés ici qui ne tiennent pas réellement compte de l'impact des courants de fuite sur la mesure de force. En effet, il serait inenvisageable d'effectuer des expériences de modulation du potentiel ζ sur des surfaces aussi peu isolantes via toutes les autres techniques présentées dans ce manuscrit...

On ne recense pas à ce jour de mesures du contrôle électrostatique du potentiel ζ sur des interfaces MOE et SOE par cette technique. Les équipes de recherche se focalisent en majorités sur des techniques de mesures indirectes et plus proches des applications tournées vers les transistors fluidiques. Pourtant, les mesures par AFM à sonde colloïdale peuvent apporter une information complémentaire sur le comportement d'une interface SOE polarisée. C'est pour cette raison que notre partenariat avec le LPMCN nous a amené à effectuer ce type de mesures parallèlement aux techniques de caractérisation par courants d'écoulement.

5.3.4 Alternatives par techniques électrocinétiques sous flux hydrodynamique

Les techniques de mesure sous flux hydrodynamiques font appel aux propriétés d'écoulement des fluides sous une différence de pression appliquée entre l'entrée et la sortie d'un canal. De manière similaire aux écoulements sous flux

électro-osmotiques, la modulation du potentiel ζ peut être étudiée à l'échelle du micro-canal.

Principe des techniques d'écoulement

Considérons un micro-canal de longueur L, de section S et remplie par un fluide visqueux incompressible (eau, solution de KCl, etc.). Lorsque l'on applique à l'entrée du canal une pression P_1 supérieure à la pression de sortie P_0, l'ensemble du liquide est mis en mouvement suivant un écoulement qui peut se décrire par le formalisme de Navier-Stokes.

Lorsque l'écoulement est laminaire et permanent (toujours vrai dans les micro-canaux), la vitesse du fluide en tout point $\nu(x, y)$ est proportionnelle à la différence de pression ΔP par la relation[6] :

$$\nu(x, y) = \Gamma(x, y)\, \Delta P, \tag{5.24}$$

avec $\Gamma(x, y)$, une fonction qui dépend des coordonnées, de la géométrie du canal et de la viscosité du fluide. Des solutions analytiques existent pour le paramètre Γ pour des géométries de canaux "circulaires" et "plans infinis". Elles conduisent dans les deux cas à un profil de vitesse parabolique selon la direction en x. On parle alors d'écoulement de type Poiseuille (voir Figure 5.18.a).

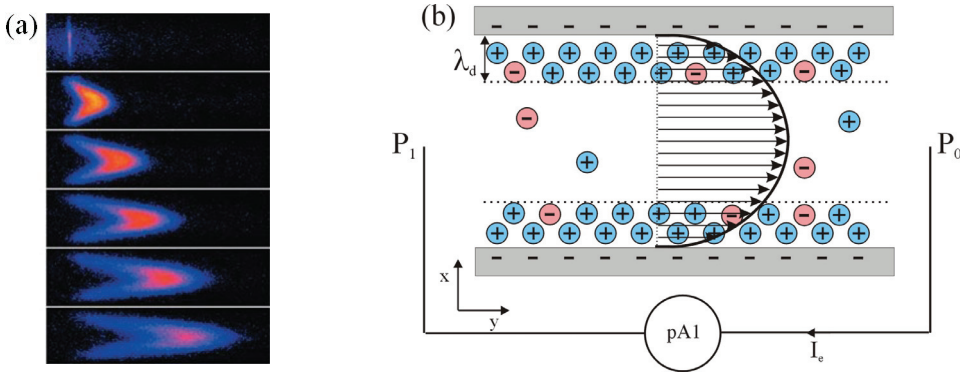


FIGURE 5.18 – (a) Profil de vitesse parabolique observé dans un micro-canal en acrylique soumis à un écoulement hydrodynamique. Selon[21]. (b) Représentation schématique d'une mesure de courant d'écoulement induite par le déplacement des couches diffuses aux parois d'un canal sous l'effet d'une différence de pression appliquée ($P_1 > P_0$).

Lorsque la paroi du canal est chargée (i.e. un potentiel $\zeta \neq 0mV$), les contre-ions présents dans la couche diffuse sont entrainés par le flux hydrodynamique et créent une dissymétrie de charges entre l'entrée et la sortie du canal.

Si un voltmètre est relié à deux électrodes placées respectivement aux entrées et sorties du micro-canal, l'accumulation de charges sur l'électrode de sortie entraine l'apparition d'une différence de potentiel, appelée potentiel d'écoulement V_e. Si le voltmètre est remplacé par un ampèremètre d'impédance nulle (i.e. équivalent à un fil), on peut mesurer un courant d'écoulement I_e qui tend à rééquilibrer le système (voir Figure 5.18.b).

Calcul du courant d'écoulement

Le courant I_e peut être estimé en intégrant la densité de courant sur l'ensemble de la section S du micro-canal. La densité de courant est définie par le produit de la densité de charges ioniques présentes dans le liquide $\rho(x, y)$, par la vitesse du fluide $\nu(x, y)$. On a alors la relation :

$$I_e = \int\int_S \nu(x, y)\, \rho(x, y)\, \mathrm{d}x\, \mathrm{d}y. \tag{5.25}$$

En appliquant l'équation (5.24) qui dicte le profil de vitesse d'un écoulement hydrodynamique à l'équation (5.25), on peut écrire :

$$I_e = \int\int_S \nu(x, y)\, \Gamma(x, y)\, \Delta P\, \mathrm{d}x\, \mathrm{d}y. \tag{5.26}$$

De plus, l'équation de Poisson (équation (5.4) de la Section 5.1.2) permet de ramener la charge volumique $\rho(x, y)$ à un potentiel électrostatique $\psi(x, y)$, soit :

$$I_e = -\varepsilon \int\int_S \nu(x, y)\, \frac{\mathrm{d}^2\Psi(x)}{\mathrm{d}\, x^2}\, \mathrm{d}x\, \mathrm{d}y. \tag{5.27}$$

La résolution analytique de cette intégrale impose d'admettre quelques hypothèses fondamentales, permettant d'obtenir des conditions aux limites :

- Au-delà de la couche diffuse, la charge volumique au sein du liquide est nulle, soit $\psi(x > \lambda_D, y) \approx 0$.
- La vitesse est considérée nulle au plan de cisaillement de la paroi, équivalente au plan externe de Helmholtz (cf. Section 5.2.2), soit $\nu(x = OHP, y) = 0$. De plus, sur quelques longueurs de Debye, la vitesse varie linéairement avec la distance à la paroi.
- La longueur de Debye est très inférieure à la section du canal. La paroi du canal peut être assimilée à un plan d'un point de vue de la couche diffuse.

On obtient au final une relation simple qui relie directement le courant d'écoulement au potentiel ζ de la paroi du micro-canal[6] :

$$I_e = -\frac{\varepsilon\, \Delta P\, S}{\eta\, L}\, \zeta. \tag{5.28}$$

Il existe également une relation qui relie le potentiel d'écoulement au potentiel ζ[8]. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de ne pas approfondir cette technique complémentaire à la mesure du courant d'écoulement qui pourra cependant faire l'objet de travaux ultérieurs au laboratoire.

Avantages de la technique de courant d'écoulement

Comme nous l'aborderons largement dans le Chapitre 6, il est possible de remonter au potentiel ζ d'un micro-canal en mesurant le courant I_e pour différentes pressions appliquées (cf. équation (5.25)). A la différence des techniques de mesure électro-osmotiques et des techniques de mesures de conductance, aucun champ électrique transverse n'est nécessaire par technique de courant d'écoulement. Cela va conférer deux avantages majeurs :

- Seuls les courants de fuite issus du potentiel appliqué sur la grille peuvent perturber une mesure. En effet, les autres techniques qui nécessitent d'appliquer un champ transverse (électroosmose et mesure de conductance), peuvent engendrer des courant de court circuit à travers la couche diélectrique.
- Dans le cas où les courants de fuite sont nuls, la variation du courant d'écoulement va directement être reliée à la modulation du potentiel ζ (i.e. aucune contribution des ions immobiles présents dans la couche de Stern).

A notre connaissance, les techniques d'écoulements n'ont jamais été utilisées pour ce type d'utilisation. Les Chapitres 6 et 7 seront en grande partie dédiés à la mesure du potentiel ζ dans des dispositifs à interface SOE.

5.4 Bilan, stratégies et perspectives

Dans ce chapitre nous avons vu que tout matériau solide plongé dans un liquide, laisse apparaitre à sa surface une charge provenant en partie de processus acido-basiques des groupements présents sur la dernière couche atomique. La présence d'un potentiel de surface couplée à des phénomènes d'adsorption à la paroi, permet d'attirer une concentration élevée de contre-ions sur les premiers nanomètres du liquide par attraction électrostatique. A travers l'utilisation du formalisme de Poisson-Boltzmann, cette répartition contre-ionique peut se décrire par un modèle de couche diffuse, effective sur une longueur caractéristique, la longueur de Debye.

Depuis quelques années, de nombreux travaux analysent l'influence de cette couche diffuse dans l'étude des phénomènes de transport fluidiques restreints. Ces travaux sont inclus dans une thématique plus globale, la nanofluidique, qui a pour but d'exploiter les propriétés de surfaces afin de développer de nouvelles applications en sciences séparatives. L'influence de la surface sera d'autant plus efficace que les dimensions des canaux fluidiques seront du même ordre de grandeur que la longueur de Debye (typiquement $< 100nm$). A cette échelle, le transport d'espèces chargées (ions, molécules, protéines...) est totalement dépendant de la charge de surface du matériau (i.e. du potentiel ζ). On parle alors de sélectivité de charge, qui a conduit à des applications très spécifiques comme la rétention ionique ou la préconcentration de molécules par exemple.

Actuellement, les équipes de recherche se focalisent sur la caractérisation du potentiel ζ qui a été définie comme le potentiel au niveau du plan de cisaillement. Cette grandeur est importante car elle va influencer les phénomènes de transports d'espèces chargées et les propriétés électrocinétiques dans les micro-et nano-canaux. Dans les années 1990, un nouveau concept de dispositif fluidique inspiré des transistors MOS-FET utilisés en électronique a vu le jour. L'application d'un potentiel électrique de grille sur un canal constitué d'un assemblage métal/couche diélectrique (MOE) ou silicium/couche diélectrique (SOE), peut permettre de moduler la répartition des ions dans la couche diffuse de manière électrostatique (accumulation/ répulsion). A travers l'équation de Grahame, on peut montrer que l'apport ou la répulsion de ces charges dans la couche diffuse va entrainer la modulation du potentiel ζ. Une des conséquences principales de cette modulation, serait de contrôler de manière extérieure la sélectivité de charge d'un nano-canal. De plus, à l'échelle microfluidique, la modulation du potentiel ζ améliorerait grandement les critères de séparation électrophorétique.

Cependant, il existe des zones d'ombres concernant la modulation du potentiel ζ d'une interface SOE et MOE. En effet, la mesure du potentiel ζ n'est jamais accessible directement, et nécessite de passer par la mesure d'une grandeur intermédiaire. Pour accéder à ces grandeurs, différentes techniques de caractérisation existent et ont déjà permis pour certaines d'entres elles, d'obtenir des informations sur la modulation du potentiel ζ.

Le Tableau 5.2 classifie les quatre principales techniques de caractérisation du potentiel ζ qui ont été détaillées dans ce chapitre. Nous avons mis en avant la relation indirecte qui relie le potentiel ζ et la grandeur mesurée, les résultats existant dans la littérature et pour finir, les inconvénients liées à chacune des techniques. A notre connaissance, les techniques électrocinétiques sous flux hydrodynamique ou par AFM à sondes colloïdales n'ont pas été utilisées pour caractériser le potentiel ζ dans ce genre d'applications. Elles pourraient apporter des informations supplémentaires vis-à-vis des travaux préexistants. Elles permettraient notamment de confirmer ou d'infirmer l'effet réel du contrôle électrostatique par polarisation de la grille sur le potentiel ζ.

Dans le Chapitre 6, nous allons étudier le comportement du potentiel ζ d'interfaces SOE à couches diélectriques de silice et d'alumine en solution. Pour cela, nous réaliserons des micro-canaux planaires qui seront caractérisés par technique de courants d'écoulement. Nous verrons qu'il sera possible de modéliser l'évolution de la charge de surface à la paroi de ces matériaux, ce qui nous permettra de correctement décrire les mécanismes physico-chimiques qui se produiront sous polarisation (voir Chapitre 7).

	Grandeur intermédiaire mesurée et relation avec le potentiel ζ	Modulation expérimentale du potentiel ζ sur interface MOE et SOE	Inconvénients au niveau de l'interprétation des résultats
Mesures de conductance dans les nano-canaux	- Conductance de surface Gp. - Equation de Grahame : - $\sigma_{Di} = f(\zeta)$	- Modulation expérimentale de G_p sur couche SiO_2, Al_2O_3:[33][34] [35][32]	- G_p ne peut dissocier la conductance de surface (ions adsorbés) et la conductance due à la couche diffuse[43].
Mesures électrocinétiques sous flux électroosmotique	- Vitesse électroosmotique - $v_{eo} = \mu_{eo}.E$ - Relation d'Helmholtz-Smoluchowski : - $\mu_{eo} = f(\zeta)$.	- Modulation expérimentale de la vitesse électroosmotique sur couches SiO_2, Si_3N_4, SiC:[29][44][45].	- Champs E à appliquer sont >10V.cm ce qui favorise les courants de fuite à travers la couche diélectrique[7]. - Courants de fuite perturbent le champ électrique local E.
Mesures par AFM à sonde colloïdale	- Forces d'interactions entre les doubles couches. - Théorie DLVO : - Force=f(ζ).	- Aucun travaux sur interfaces SOE et MOE. - Modulation de la force sur interface d'or+SAMS[46][42].	- Sensibilité vis-à-vis des courants de fuite ? - Technique uniquement utilisable sur surface plane.
Mesures électrocinétiques sous flux hydrodynamique	- Courants/Potentiels d'écoulement : - $Ie/Ve = f(\zeta)$.	- Aucun travaux sur interfaces SOE et MOE.	- A définir.

TABLEAU 5.2 – Bilan des principales techniques de caractérisation du potentiel ζ et de leurs positionnement vis-à-vis de l'étude d'interfaces SOE et MOE sous polarisation.

Bibliographie

[1] Louis Renaud. Etudes de systèmes microfluidiques : Application à lélectrophorèse sur puces polymères. *Université Claude Bernard Lyon*, page 224, 2004.

[2] R.E.G. Hal van, J.C.T. Eijkel, and P. Bergveld. A general model to describe the electrostatic potential at electrolyte oxide interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 69(1-3) :31–62, 1996.

[3] O. Stern. The theory of the electrolytic double shift. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 30 :508–516, 1924.

[4] Reto Schoch, Jongyoon Han, and Philippe Renaud. Transport phenomena in nanofluidics. *Reviews of Modern Physics*, 80(3) :839–883, 2008.

[5] Jan C. T. Eijkel and Albert Van Den Berg. Nanofluidics and the chemical potential applied to solvent and solute transport. *Chemical Society Reviews*, 39(3) :957–973, 2010.

[6] Louis Renaud, Pascal Kleimann, and Pierre Morin. Zeta potential determination by streaming current modelization and measurement in electrophoretic microfluidic systems. *Electrophoresis*, 25(1) :123–127, 2004.

[7] A. Plecis. *Etude et controle de la charge de surface dans les dispositifs micro/Nanofluidiques : Nouveaux outils pour les sciences séparatives*. PhD thesis, Université de Paris-Sud. Faculté des Sciences d'Orsay (Essonne), 2008.

[8] Brian J. Kirby and Ernest F. Hasselbrink. Zeta potential of microfluidic substrates : 1. theory, experimental techniques, and effects on separations. *Electrophoresis*, 25(2) :187–202, 2004.

[9] P. Tabeling. *Introduction à la microfluidique*. Belin, 2003.

[10] Adrien Plecis, Reto B. Schoch, and Philippe Renaud. Ionic transport phenomena in nanofluidics : experimental and theoretical study of the exclusion-enrichment effect on a chip. *Nano Letters*, 5(6) :1147–1155, 2005.

[11] Jan C. T. Eijkel and Albert Van Den Berg. Nanofluidics : what is it and what can we expect from it ? *Microfluidics and Nanofluidics*, 1(3) :249–267, 2005.

[12] Jianping Fu, Pan Mao, and Jongyoon Han. Artificial molecular sieves and filters : a new paradigm for biomolecule separation. *Trends in biotechnology*, 26(6) :311–320, 2008.

[13] P. Bacchin P. Aimar and A. Maurel. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) aspects théoriques : mécanismes de transfert. *Techniques de l'ingénieur*, 2789 :1–24, 2010.

[14] Qiaosheng Pu, Jongsin Yun, Henryk Temkin, and Shaorong Liu. of nanochannel structures. *Nano*, (1) :2–6, 2004.

[15] P. Bacchin P. Aimar and A. Maurel. Filtration membranaire (oi , nf , uf , mft) aspects théoriques : perméabilité et sélectivité. *Techniques de l'ingénieur*, 2790 :1–20, 2010.

[16] C. Labbez, P. Fievet, F. Thomas, A. Szymczyk, A. Vidonne, A. Foissy, and P. Pagetti. Evaluation of the dspm model on a titania membrane : measurements of charged and uncharged solute retention, electrokinetic charge, pore size, and water permeability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 262(1) :200–211, 2003.

[17] M. Napoli, J. C. T. Eijkel, and S. Pennathur. Nanofluidic technology for biomolecule applications : a critical review. *Lab on a Chip*, 10(8) :957–985, 2010.

[18] Shaurya Prakash, Aigars Piruska, Enid N. Gatimu, Paul W. Bohn, Jonathan V. Sweedler, and Mark A. Shannon. Nanofluidics : Systems and applications. *Ieee Sensors Journal*, 8(5) :441–450, 2008.

[19] Vishal Tandon and Brian J. Kirby. Zeta potential and electroosmotic mobility in microfluidic devices fabricated from hydrophobic polymers : 2. slip and interfacial water structure. *Electrophoresis*, 29(5) :1102–1114, 2008.

[20] A. Plecis, J. Tazid, A. Pallandre, P. Martinhon, C. Deslouis, Y. Chen, and A. M. Haghiri-Gosnet. Flow field effect transistors with polarisable interface for eof tunable microfluidic separation devices. *Lab on a Chip*, 10(10) :1245–1253, 2010.

[21] D. Ross, T. J. Johnson, and L. E. Locascio. Imaging of electroosmotic flow in plastic microchannels. *Analytical Chemistry*, 73(11) :2509–2515, 2001.

[22] Zhijun Jiang and Derek Stein. Electrofluidic gating of a chemically reactive surface. *Langmuir The Acs Journal Of Surfaces And Colloids*, 26(11) :8161–8173, 2010.

[23] Cheng S. Lee, William C. Blanchard, and Chin Tiao Wu. Direct control of the electroosmosis in capillary zone electrophoresis by using an external electric field. *Analytical Chemistry*, 62(14) :1550–1552, 1990.

[24] Kiumars Ghowsi and Robert J. Gale. Field effect electroosmosis. *Journal of Chromatography A*, 559(1-2) :95–101, 1991.

[25] Charles Kittel. Introduction to solid state physics. *American Journal of Physics*, 25(5) :330, 1957.

[26] M. A. Hayes and A. G. Ewing. Electroosmotic flow control and monitoring with an applied radial voltage for capillary zone electrophoresis. *Analytical Chemistry*, 64(5) :512–516, 1992.

[27] M. Hayes and N. Polson. Capillary channel device for performing fluid flow has an integrated external electrode, and two longitudinal electrodes for providing a voltage field through the channel. *U.S. Patent EP1129345 (A1).*

[28] D. MacManigil J. Young and J. Lux. Control of electro-osmotic flow rate in capillary electrophoresis - by application of variable high voltages to capillary inlet and outlet. *U.S. Patent p. 530754-B1.*

[29] Rb. Schasfoort, S. Schlautmann, J. Hendrikse, and Van Den Berg A. Field-effect flow control for microfabricated fluidic networks. *Science*, 286(5441) :942–945, 1999.

[30] Rohit Karnik, Kenneth Castelino, and Arun Majumdar. Field-effect control of protein transport in a nanofluidic transistor circuit. *Applied Physics Letters*, 88(12) :123114, 2006.

[31] Derek Stein, Maarten Kruithof, and Cees Dekker. Surface-charge-governed ion transport in nanofluidic channels. *Physical Review Letters*, 93(3) :035901, 2004.

[32] Reto B. Schoch and Philippe Renaud. Ion transport through nanoslits dominated by the effective surface charge. *Applied Physics Letters*, 86(25) :253111, 2005.

[33] Punarvasu Joshi, Alex Smolyanitsky, Leo Petrossian, Michael Goryll, Marco Saraniti, and Trevor J. Thornton. Field effect modulation of ionic conductance of cylindrical silicon-on-insulator nanopore array. *Journal of Applied Physics*, 107(5) :054701, 2010.

[34] Zhijun Jiang and Derek Stein. Charge regulation in nanopore ionic field-effect transistors. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics*, 83(3 Pt 1) :031203, 2011.

[35] Rohit Karnik, Rong Fan, Min Yue, Deyu Li, Peidong Yang, and Arun Majumdar. Electrostatic control of ions and molecules in nanofluidic transistors. *Nano Letters*, 5(5) :943–948, 2005.

[36] C. Werner, H. Körber, R. Zimmermann, S. Dukhin, and H. Jacobasch. Extended electrokinetic characterization of flat solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(1) :329–346, 1998.

[37] Egbert Wouden van der. *Field effect control of electro-osmotic flow in microfluidic networks*. PhD thesis, Enschede, 2006.

[38] R. G. Horn, D. T. Smith, and W. Haller. Surface forces and viscosity of water measured between silica sheets. *Chemical Physics Letters*, 162(4-5) :404408, 1989.

[39] Georg Papastavrou. Combining electrochemistry and direct force measurements : from the control of surface properties towards applications. *Colloid and Polymer Science*, 288(12-13) :1201–1214, 2010.

[40] Marie-Charlotte Audry, Agnès Piednoir, Pierre Joseph, and Elisabeth Charlaix. Amplification of electro-osmotic flows by wall slippage : direct measurements on ots-surfaces. *Faraday Discussions*, 146 :113–124 ; discussion 195–215, 395–403, 2010.

[41] M.-Charlotte Audry. *Etude par A.F.M à sonde colloïdale de l'adhésion entre surfaces rugueuses en milieu aqueux et de l'amplification du transport électrocinétique par le glissement interfacial*. PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2009.

[42] Samuel Rentsch, Hans Siegenthaler, and Georg Papastavrou. Diffuse layer properties of thiol-modified gold electrodes probed by direct force measurements. *Langmuir The Acs Journal Of Surfaces And Colloids*, 23(17) :9083–9091, 2007.

[43] E. J. Van Der Wouden, D. C. Hermes, J. G. E. Gardeniers, and A. Van Den Berg. Directional flow induced by synchronized longitudinal and zeta-potential controlling ac-electrical fields. *Lab on a Chip*, 6(10) :1300–1305, 2006.

[44] Johannes Lyklema. Surface conduction. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13(21) :5027–5034, 2001.

[45] Youn-Jin Oh, Danny Bottenus, Cornelius F. Ivory, and Sang M. Han. Impact of leakage current and electrolysis on fet flow control and ph changes in nanofluidic channels. *Lab on a Chip*, 9(11) :1609–1617, 2009.

[46] Andrew C. Hillier, Sunghyun Kim, and Allen J. Bard. Measurement of double-layer forces at the electrode/electrolyte interface using the atomic force microscope : Potential and anion dependent interactions. *Journal of Physical Chemistry*, 100(48) :18808–18817, 1996.

Chapitre 6

Etude du comportement du potentiel ζ en solution par technique de courants d'écoulement

Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude du comportement du potentiel ζ à la paroi de matériaux diélectriques plongés dans une solution de pH et de force ionique donnés. Un modèle de description théorique couplé à des mesures expérimentales par techniques de courants d'écoulement va permettre de caractériser les mécanismes physico-chimiques à l'origine de la charge de surface σ_0. Nous envisagerons par la suite d'utiliser ces résultats pour décrire de manière complète le comportement d'une interface SOE polarisée (Chapitre 7).

Dans une première partie, nous allons exposer le banc de caractérisations électrocinétiques par technique de courants d'écoulement qui a été réalisé dans le cadre de cette thèse. Nous allons voir à travers l'étude du potentiel ζ dans des capillaires de référence en silice, que ce banc expérimental a été optimisé pour satisfaire principalement aux contraintes de modularité, de bruits de mesure ainsi que d'automatisation des mesures. En effet, ce banc doit également permettre d'étudier des dispositifs plus complexes, et notamment les transistors fluidiques qui vont nécessiter de greffer un deuxième circuit externe de polarisation de la grille.

Dans une deuxième partie, nous introduirons le modèle théorique SBM (pour *Site Binding Model*) qui permet de relier la valeur de la charge de surface présente à la paroi d'un matériau en fonction des ions présents dans l'électrolyte. Cette étude est nécessaire car nous verrons dans le Chapitre 7 que la réactivité chimique d'une surface va sensiblement influencer la modulation du potentiel ζ par polarisation externe. Cependant, l'application du modèle SBM nécessite de connaitre certains paramètres propres à une surface donnée, la densité de groupements réactifs à la paroi (notée Γ^0) ainsi que la/les constantes de dissociation chimique (notée pK). Nous verrons que ces paramètres peuvent être déterminés expérimentalement par une étude du comportement du potentiel ζ de la surface à étudier pour différents pH.

Dans une dernière partie, nous détaillerons une technologie de fabrication de micro-canaux planaires qui seront utilisés pour caractériser le potentiel ζ de tout type d'interface SOE. Nous présenterons en particulier des résultats de mesures effectuées sur des micro-canaux à interface de silice et d'alumine qui seront étudiés sous polarisation dans le Chapitre 7.

6.1 Banc de caractérisations électrocinétiques par techniques de courants d'écoulement

La caractérisation du potentiel ζ par courants d'écoulement dans les micro-canaux est une expertise qui est développée depuis plusieurs années au laboratoire. Cette technique a notamment été utilisée pour étudier des dispositifs destinés à l'électrophorèse capillaire (cf. thèse de doctorat Louis Renaud[1]). Dans le cadre du projet d'étude sur les transistors fluidiques, nous avons optimisé ce banc de manière plus adaptée à la caractérisation de ce type de dispositifs.

6.1.1 Description du banc expérimental

Pour rappel, la mesure de courants d'écoulement est une technique dite hydrodynamique. Nous avons montré dans le Chapitre 5 que la mise en pression d'un liquide dans un micro-canal de paroi chargée, créé un flux laminaire qui va induire une dissymétrie de charges ioniques à la sortie du canal. Ce déséquilibre de charges qui est dû à la présence de la double couche électrique, peut être compensé en connectant par l'intermédiaire d'électrodes placées aux entrées et sorties du canal, un ampèremètre d'impédance négligeable (i.e. équivalent d'un fil).

A travers la résolution de l'équation de Navier-Stockes et de la disposition des charges (cf. Section 5.3.4), on peut montrer que l'accès au potentiel ζ est relié aux courants d'écoulement qui circulent dans l'ampèremètre, proportionnellement à la différence de pression appliquée :

$$\zeta = -\frac{\eta\, L\, \Delta I_e}{\varepsilon\, \Delta P}, \tag{6.1}$$

où η représente la viscosité du liquide ($0,001 Pa.s^{-1}$ à $20°C$), A est la section droite du canal et ε est la permittivité absolue de l'eau ($7,08 \times 10^{-10} F.m^{-1}$).

Instrumentation de mesure

Pour la mesure de courants d'écoulement, nous disposons d'un pico-ampèremètre 6487® de la compagnie Keithley, de résolution $10fA$, directement pilotable par interface RS$-$232 et garantissant une tension parasite à ses bornes $< 200\mu V$. L'appareil est relié par l'intermédiaire d'un câble triaxial à une cage de Faraday dans laquelle les dispositifs fluidiques à étudier sont connectés. Ces précautions sont nécessaires pour éviter toute source de bruit électromagnétique qui perturberait la mesure des courants d'écoulement (en général de l'ordre de $100pA$[2]).

Parallèlement, le système de mise en pression est constitué d'une bouteille d'Azote gazeux(N_2) dont la pression d'entrée est contrôlée par un régulateur

$ITV2030-31N2L4$® de la compagnie SMC, relié en sortie à un capteur différentiel de pression. Ce système permet de mettre en pression un réservoir contenant la solution qui alimentera directement le micro-canal fluidique.

L'ensemble des appareils de contrôle et de mesure est piloté par l'intermédiaire d'un interfaçage logiciel qui a été développé sous environnement Delphi. La Figure 6.1.a est une photographie du banc complet qui peut être utilisé en mesure de courants d'écoulement, ou en utilisation pour la caractérisation des transistors (cf. Chapitre 7).

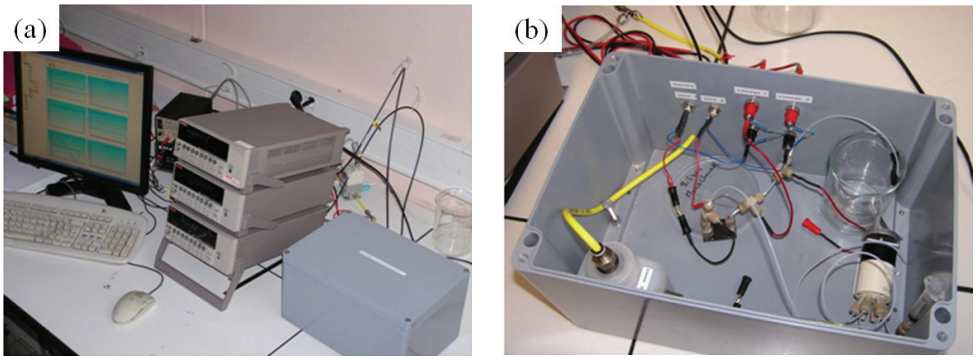


FIGURE 6.1 – (a) Photographie du banc expérimental développé dans le cadre de cette thèse. (b) Système modulable de connectiques fluidiques-électriques permettant de caractériser différents types de canaux (capillaires, micro-canaux, transistors).

Connectiques fluidiques/ électriques

L'intérieur de la cage de Faraday dispose de plusieurs connexions électriques directement reliées au pico-ampèremètre (voir Figure 6.1.b). Dans la mesure de courants d'écoulement, le pico-ampèremètre est relié aux connectiques du système fluidique via deux électrodes de platine ($1mm^2$ de section) par l'intermédiaire de micro-raccords en PEEK® $P-890$® de la compagnie CIL CLUZEAU. Nous disposons par ailleurs d'un système complet de connectiques de la même société permettant d'adapter les différentes configurations de canaux qui seront étudiés dans ce manuscrit (capillaires, micro-canaux, transistors).

6.1.2 Mesure du potentiel ζ sur capillaires de silice : Calibration du banc

Lorsque nous calibrons notre banc expérimental, nous réalisons des mesures du potentiel ζ dans des tubes capillaires de silice commerciaux à partir de solutions de référence. Ce choix a été dicté pour deux raisons majeures :

- Le potentiel ζ de la silice est connu et très bien référencé pour des solutions comme le Chlorure de potassium (KCl) à des concentrations de $10^{-3}M$ et $10^{-4}M$[2][3].
- Leur faible section (typiquement $\sim 50\mu m$), couplée à des longueurs élevées (typiquement $\sim 10cm$), garantissent aux tubes capillaires des résistances microfluidiques et électriques élevées. Par ce biais, la chute de pression est entièrement appliquée dans le capillaire et tout le courant d'écoulement est mesuré dans le pico-ampèremètre. Nous verrons en revanche dans la Section 6.3.4 que ces considérations poseront quelques problèmes dans les micro-canaux à interfaces SOE.

Protocole de mesure des courants d'écoulement

Préalablement à toute expérience de courants d'écoulement, nous mesurons le pH et la conductivité de chaque solution à étudier avec un appareil multi-paramètres CYBERSCAN® PC6000. Le capillaire (ou le micro-canal) est ensuite remplie par la solution à étudier par mise en pression du liquide sous flux d'azote. Dans nos protocoles de caractérisations du potentiel ζ, le courant d'écoulement I_e est mesuré via le pico-ampèremètre pour différentes pressions appliquées par le régulateur. Dans la majorité des cas, une plage de pression de $0,1bar$ jusqu'à $1bar$ est largement suffisante pour caractériser le potentiel ζ d'un micro-canal ou d'un capillaire.

La Figure 6.2 illustre un exemple d'enregistrement réalisé à partir d'un capillaire de silice commercial (de chez Polymicro technologies®), de $50\mu m$ de diamètre, de longueur L de $11,4\ cm$ et remplie par une solution de KCl à $10^{-3}M$ de pH= 6 à $20°C$. Il est important de noter ici que l'automatisation du banc permet de répéter toutes nos mesures sur plusieurs cycles.

A partir de l'équation (6.1) détaillée dans la section précédente, il est aisé de remonter au potentiel ζ de la surface du canal en déterminant le coefficient directeur de la courbe de courants d'écoulement, noté β par convention. Sur les résultats présentés sur la Figure 6.2, nous avons mesuré un coefficient β de $84pA.bar^{-1}$. A partir de l'équation (6.1), le potentiel ζ a été calculé égal à une valeur de $-70,8\ mV$, ce qui est en accord avec les données référencées dans la littérature[2][3]. Dans nos protocoles, nous effectuons toujours une seconde expérience de courants d'écoulement à partir d'une solution de KCl à $10^{-3}M$, où la valeur du potentiel ζ se situe proche de $-60mV$.

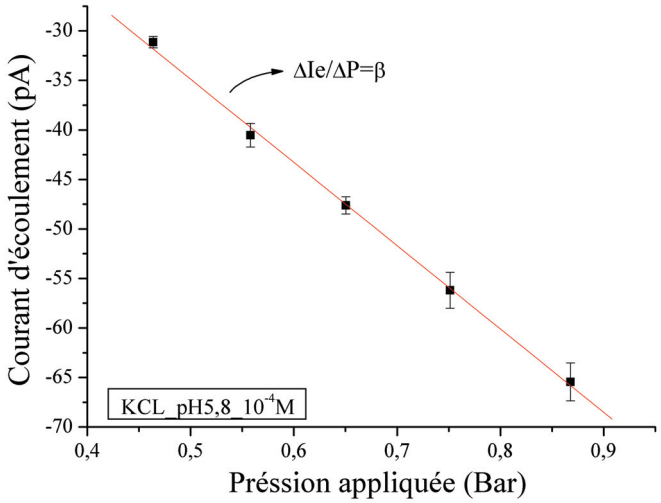


FIGURE 6.2 – Mesure de courants d'écoulement effectuée à partir d'un capillaire de silice commercial.

L'avantage de cette technique est d'être très reproductible dans le cas ou les mesures sont effectuées sur des courtes périodes (écart type $< 5pA$ sur la Figure 6.2). En revanche, lorsque les mesures sont espacées dans le temps (typiquement quelques heures), on observe en général des dérives sur la valeur mesurée du potentiel ζ. Ces dérives peuvent être dues à des changements de température (influence sur la viscosité η de la solution), à un changement du pH due à l'absorption progressive de CO_2 gazeux (pour des solutions non tamponnées)[1], ou encore à la dégradation de la paroi du matériau en contact avec le liquide[4]. Toutefois, la mesure du potentiel ζ sur capillaires de silice pour des solutions de référence, est gage de validation du système de mesure et doit être effectuée régulièrement.

6.2 Caractérisation de la réactivité d'une surface via le modèle théorique SBM couplé à des mesures par courants d'écoulement

Comme nous le verrons dans le Chapitre 7, l'application d'une tension au niveau d'une interface SOE va modifier la répartition des charges ioniques dans la double couche électrique. Cela va se traduire par un changement local de pH qui va entrainer une modification de la valeur de la charge de surface σ_0. Ce phénomène de régulation de charge a notamment été exploité pour développer des capteurs de pH dans les transistors passifs de type Is-FET[5][6].

Dans cette section, nous nous proposons d'étudier l'influence du pH sur la charge de surface d'une interface SOE, et par conséquence sur le potentiel ζ.

6.2.1 Introduction au modèle théorique SBM

Pour rappel, la valeur du potentiel ζ en solution peut directement être reliée à la densité de charge dans la couche diffuse σ_{Dl} (par l'intermédiaire de l'équation de Grahame). Comme nous l'avons déjà introduit dans le Chapitre 5, la densité de charges σ_{Dl} compense entièrement la charge de surface σ_0 à la paroi qui est induite par la réactivité chimique de la surface.

Actuellement, la majorité des équipes de recherches s'inspirent de la théorie SBM (en anglais pour *Site-Binding-Theory*) introduite par Yates et col.[7] dans les années 1970. Cette théorie décrit le comportement de la charge de surface en solution par la présence de sites chimiquement réactifs à terminaison (hydro)-oxyde (i.e. de type X-OH où X peut être généralisé à un métal ou à un semiconducteur)[8]. Ces sites sont le siège de réactions chimiques, dont chacune d'entre elles peut se décrire par une constante d'équilibre qui lui est propre.

Prenons l'exemple d'une surface de silice caractérisée par une densité de groupements silanols ($Si-OH$) chimiquement réactifs noté Γ^0. Lorsque cette surface est plongée dans une solution de KCl, il est possible de considérer dans un modèle relativement complet que chaque site réactif va être soumis à trois types d'interactions[9][10] :

$$Si-OH \rightleftarrows Si-O^- + H^+ \quad \text{dont l'équilibre est défini par la constante} pK_1, \tag{6.2}$$

$$Si-OH_2^+ \rightleftarrows Si-OH + H^+ \quad \text{dont l'équilibre est défini par la constante} pK_2, \tag{6.3}$$

$Si - OK \rightleftarrows Si - O^- + K^+$ dont l'équilibre est défini par la constantepK_3. (6.4)

Les réactions (6.2) et (6.3) témoignent des processus acido-basiques de protonation et de déprotonation. La réaction (6.4) permet de modéliser les processus d'adsorption des ions K^+ au niveau du plan IHP. Dans la majorité des travaux, cette dernière réaction n'est jamais prise en compte. On parle alors d'un modèle dit à $2 - pK$, qui tient uniquement compte des réactions de protonation et des réactions de déprotonation. Dans un article publié en 1997, Borkovec et col.[10] ont montré par le biais de travaux de simulations qu'un modèle à $1 - pK$ pouvait décrire de manière très efficace les processus de dissociation intervenant à l'interface solide/liquide. Ce modèle fait intervenir une unique réaction chimique qui combine à la fois les processus de protonation et les processus de déprotonation :

$X - OH_2^{+1/2} \rightleftarrows X - OH^{-1/2} + H^+$ dont l'équilibre est défini par la constantepK. (6.5)

Afin de rester cohérent avec les travaux les plus aboutis, le modèle à $2 - pK$ sera utilisé pour décrire la réactivité de la surface de silice[11][8][6] et le modèle à $1 - pK$ sera utilisé pour décrire réactivité de la surface d'alumine[12].

6.2.2 Modélisation du potentiel ζ de la silice à travers le modèle $2 - pK$

Nous allons à présent décrire les étapes importantes qui permettent d'accéder au potentiel ζ d'une surface de silice à partir du modèle SBM à $2 - pK$. Le lecteur pourra se reporter à l'Annexe B pour une description des étapes de calcul intermédiaires avec les codes MATLAB® associés.

Par définition, le modèle SBM stipule que la charge de surface σ_0 est proportionnelle à la somme de chaque site réactif présentant une charge positive ou négative[13](voir Figure 6.3).

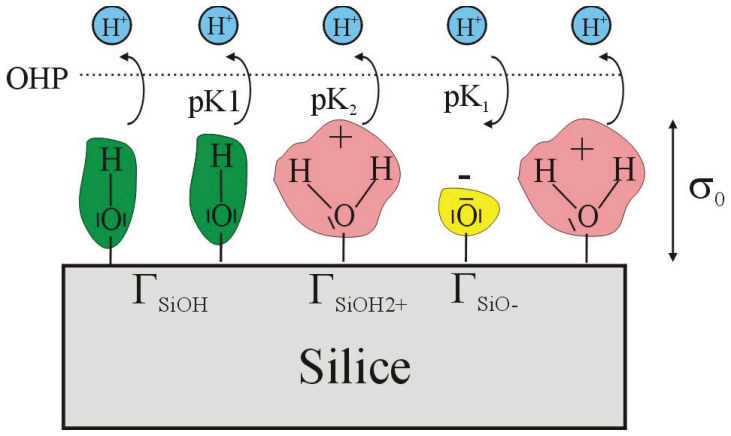


FIGURE 6.3 – Représentation schématique des groupements réactifs d'une surface de silice décrite par un modèle à $2-pK$.

Pour une surface de silice, cette relation peut s'exprimer sous la forme :

$$\sigma_0 = -e\,\Gamma^{SiO^-} + e\,\Gamma^{SiOH_2^+}, \tag{6.6}$$

où $\Gamma^{SiOH_2^+}$ et Γ^{SiO^-} sont les densités respectives des groupements protonés et déprotonés. Par ailleurs, la densité totale de sites réactifs Γ^0 est constante et peut se définir par la somme de tous les groupements silanols présents à la surface :

$$\Gamma^0 = \Gamma^{SiO^-} + \Gamma^{SiOH} + \Gamma^{SiOH_2^+}. \tag{6.7}$$

Le degré de chaque fraction protonée et déprotonée peut être accessible par les constantes de dissociation pK. Par exemple, la forme déprotonée Γ^{SiO^-} est accéssible à travers la relation :

$$10^{-p\,K_1} = \frac{\Gamma^{SiO^-}\,[H^+]_0}{\Gamma^{SiOH}}, \tag{6.8}$$

où $[H^+]_0$ est la concentration ionique des protons au niveau de la paroi. En couplant les équations (6.6), (6.7), (6.8) avec l'équation de Grahame qui relie la charge de surface σ_0 avec le potentiel ζ, on obtient finalement l'expression :

$$\sigma_0 = \sqrt{8\,\varepsilon_{eau}\,k\,T\,n_0}\,\sinh\left(\frac{q\,\zeta}{2\,k\,T}\right) = q\,\Gamma^0\,\frac{[H^+]_0^2 - 10^{-p\,K_1}\,10^{-p\,K_2}}{[H^+]_0^2 + 10^{-p\,K_2}[H^+]_0 + 10^{-p\,K_1}\,10^{-p\,K_2}}. \tag{6.9}$$

Cette équation globale (valable uniquement dans le modèle $2-pK$ présenté ici) laisse apparaitre 3 inconnues qui sont Γ^0, pK_1 et pK_2. On peut trouver dans des abaques des valeurs numériques de ces trois paramètres pour la silice et pour l'alumine[11][14][13]. Il faut cependant rester vigilant car ces valeurs peuvent sensiblement varier selon la nature du matériau utilisé.

6.2.3 Détermination des paramètres Γ^0, pK_1 et pK_2 par la mesure de la variation du potentiel ζ en fonction du pH.

Afin de caractériser l'interface étudiée, nous avons développé un protocole qui permet d'accéder expérimentalement à ces trois paramètres (seulement deux dans un modèle à $1-pK$).

Pour cela, il est important ici de définir avec précaution le terme $[H^+]_0$ de l'équation (6.9). En toute rigueur, ce terme correspond à l'activité chimique des protons sensibles au potentiel de surface Ψ_0 de la paroi[7]. Or, il est délicat de parler ici d'activité chimique dans la couche de Stern qui est physiquement définie par une couche d'hydratation de contres ions d'épaisseur $\sim 1nm$. Nous avons alors considéré dans une première approximation que $[H^+]_0$ pouvait être définie au niveau du plan de cisaillement (i.e. le plan OHP) tout en restant soumis au potentiel de surface Ψ_0 (et non au potentiel ζ). De plus, l'activité chimique $[H^+]_0$ peut être équivalente à une concentration ionique dans le plan de cisaillement.

A partir de là, il est tout à fait possible d'appliquer la distribution statistique de Boltzmann qui relie la concentration ionique $[H^+]_0$ au potentiel de surface Ψ_0 (voir Figure 6.4.a)[11] :

$$[H^+]_0 = [H^+]_b \exp\left\{-\frac{q\,\Psi_0}{k\,T}\right\}, \tag{6.10}$$

où $[H^+]_b$ est la concentration ionique des protons en solution qui est accessible par mesure du pH. Or, il est nécessaire de tenir compte de la couche de Stern dans cette équation afin de s'affranchir du potentiel Ψ_0 dont on ne connait pas à priori la valeur intrinsèque. En général, la couche de Stern se décrit relativement bien par un modèle de capacité plan[13], qui permet ainsi de relier le potentiel Ψ_0 au potentiel ζ par la relation :

$$\sigma_{Dl} = C_{Stern}\,(\Psi_0 - \zeta), \tag{6.11}$$

où C_{Stern} est la capacité phénoménologique de Stern accessible expérimentalement et dont l'ordre de grandeur se situe autour de $1F.m^{-2}$[11]. Par ce biais, les équations (6.10) et (6.11) vont être injectées à l'équation (6.9) afin de modéliser le comportement de $[H^+]_0$ en fonction du potentiel ζ.

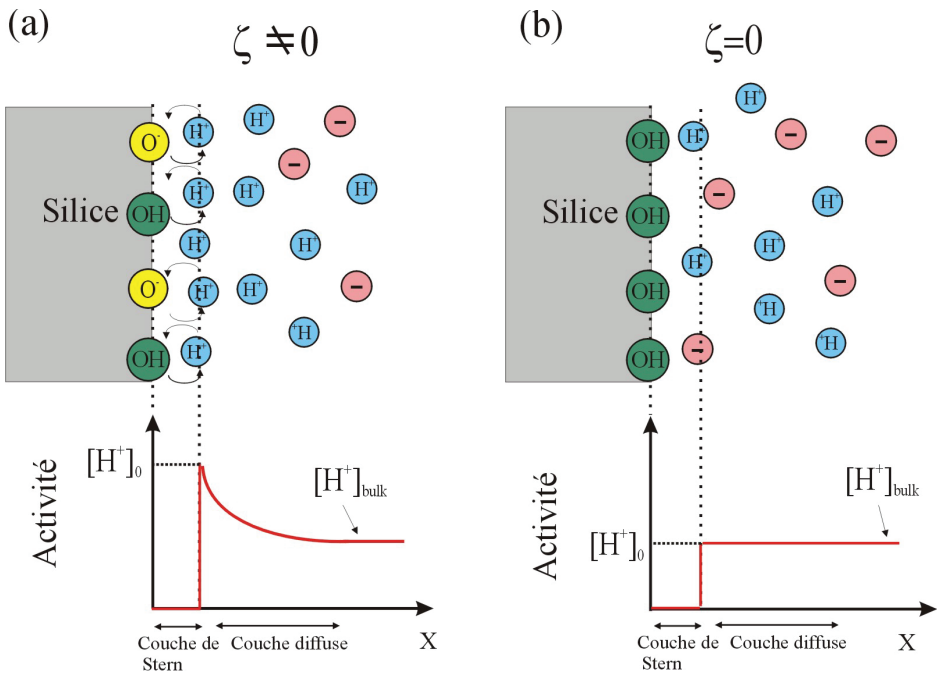


FIGURE 6.4 – Répartition de la concentration ionique en protons à l'approche de la paroi. (a) Pour un potentiel ζ non nul, la concentration à la paroi suit une distribution statistique de Boltzmann. (b) Pour un potentiel ζ nul, la concentration à la paroi est égale à la concentration au sein de la solution.

Cas particulier

Lorsque l'on se situe au niveau du point isoélectrique (i.e. $\zeta = 0$), l'absence de potentiel de surface et par conséquent d'attraction électrostatique, ne crée pas de dissymétrie dans la répartition des contres ions entre la paroi et le "bulk" de la solution (voir Figure 6.4.b). On peut alors écrire :

$$[H^+]_0 = [H^+]_b = 10^{-pzc}, \tag{6.12}$$

où le terme pzc correspond au pH de la solution pour lequel le potentiel ζ s'annule.

Modélisation

A partir de ces considérations, il est possible de remonter expérimentalement à la densité de sites réactifs Γ^0 ainsi qu'aux constantes des réactions pK_1 et pK_2. D'une part, par la mesure du pH pour lequel le potentiel ζ s'annule, et d'autre part, en ajustant numériquement le modèle issue de l'équation (6.9) avec la pente obtenue pour des mesures du potentiels ζ en fonction du pH. Pour réaliser cet ajustement, il est suffisant de rester dans une plage de pH située autour du point isoélectrique[3]. Typiquement, nous ne dépassons pas dans nos protocoles des valeurs de potentiel $\zeta > \pm 60mV$.

Résultats de mesures

Pour valider ce modèle, nous avons effectué des mesures de courant d'écoulement dans un capillaire de silice à partir de solutions composées uniquement d'acide chlorhydrique (HCl) à différents pH. Dans cette expérience, nous avons restreint nos mesures à une gamme de pH située entre 2 et 5 qui inclue la zone de changement de signe du potentiel ζ (voir Figure 6.5). En ajustant au mieux le modèle théorique aux points expérimentaux, nous avons obtenu une densité de groupements réactifs Γ^0 pour la surface de silice de $8 \times 10^8 m^{-2}$. Les couples pK_1 et pK_2 ont été respectivement calculés à 7 et $0,8$.

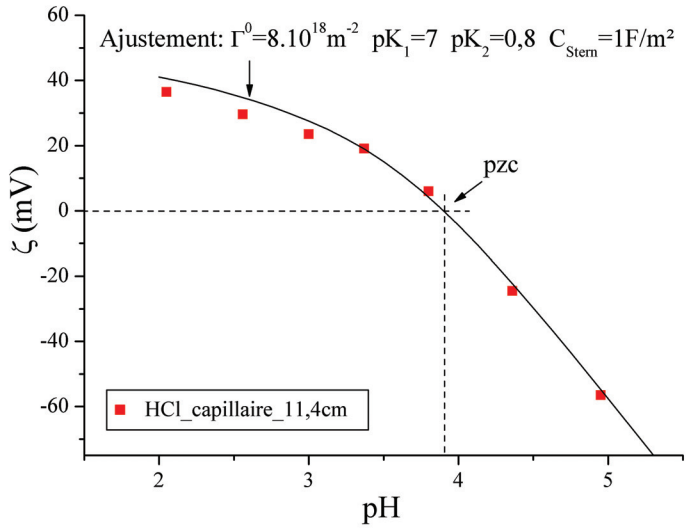


FIGURE 6.5 – Mesures du potentiel ζ par courant d'écoulement en fonction du pH pour une solution de HCl. Ce type de courbe permet d'ajuster au mieux la courbe théorique issue du modèle $2-pK$.

6.2.4 Discussion et validation du modèle

Dans le cas du modèle à $2-pK$, la présence de 3 paramètres inconnus offre une infinité d'ajustement du modèle théorique avec l'expérience. C'est pour cette raison que nous avons volontairement fixé le terme Γ^0 à partir des données issues de la littérature[11] pour remonter aux constantes pK_1 et pK_2.

Afin de valider le modèle avec les paramètres obtenus expérimentalement, une deuxième approche consiste à étudier le comportement du potentiel ζ pour différentes forces ioniques (i.e. pour différentes concentrations ajoutées en sels). Pour cela, il suffit de réinjecter dans l'équation (6.9) les paramètres déterminés précédemment et de déduire une équation qui relie le potentiel ζ avec la force

ionique de la solution.

Nous avons représenté sur la Figure 6.6 la variation du potentiel ζ en fonction de la force ionique d'une solution calculée à partir de l'équation (6.9). La superposition de cette courbe avec des résultats expérimentaux issus de la littérature[3] et de nos mesures, montre que les paramètres que nous avons obtenus pour Γ^0, pK_1 et pK_2 décrivent correctement le comportement de l'interface par un modèle à $2-pK$. Il illustre notamment le fait que la simplification consistant à négliger la réactivité des ions K^+ à la surface reste juste pour cette surface de silice (cf. Section 6.2.1).

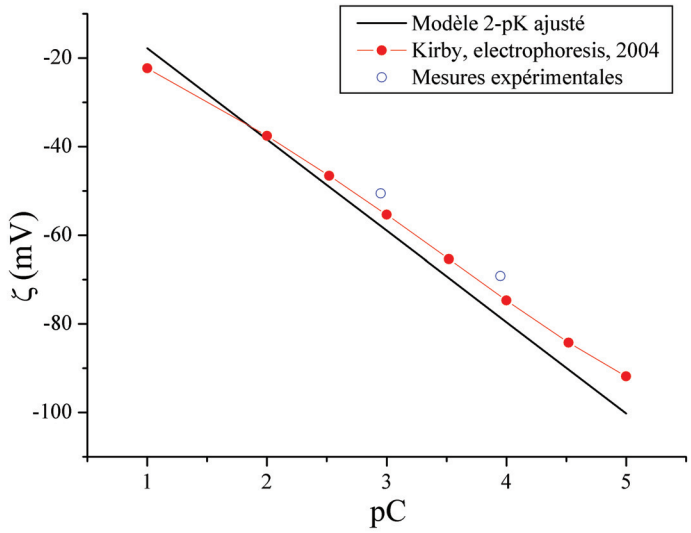


FIGURE 6.6 – Comportement du potentiel ζ en fonction de la force ionique d'une solution de KCl.

6.3 Détermination du potentiel ζ d'interfaces SOE à partir de micro-canaux planaires

Le modèle SBM qui a été utilisé et validé pour décrire le comportement du potentiel ζ d'une surface de silice en solution, a nécessité de réaliser des mesures expérimentales à partir d'un capillaire commercial. Dans les applications tournées sur les transistors fluidiques, nous nous sommes focalisés sur des interfaces polarisables de type SOE. Pour rappel, une interface SOE est composée d'un assemblage silicium/couche diélectrique qui va constituer la paroi polarisable du canal.

Comme nous l'avons mentionné dans la section précédente, la densité de groupements réactifs Γ^0 et les constantes de dissociation pK peuvent sensiblement varier avec la nature du matériau utilisé. Il était donc nécessaire de développer durant cette thèse un protocole adapté à la caractérisation de ces couches isolantes qui seront utilisées pour étudier le comportement du potentiel ζ sous polarisation dans le Chapitre 7.

6.3.1 Problématiques autour du choix des matériaux isolants

Comme nous le verrons largement dans la Section 7.1, le matériau utilisé comme couche diélectrique doit satisfaire principalement à deux conditions :

- Il doit garantir d'excellentes propriétés isolantes pour limiter au maximum les courants de fuite sous polarisation de la grille (voir Section 7.1.4).
- Il doit permettre d'accumuler suffisamment de charges dans l'électrolyte afin de maximiser la modulation du potentiel ζ (cf. Section 7.1.5).

Dans ce type d'application, les matériaux les plus couramment utilisés sont la silice (SiO_2), le nitrure de silicium (Si_3N_4) et plus récemment l'alumine (Al_2O_3). Ce dernier matériau encore peu utilisé dans les transistors fluidiques, présente des propriétés d'isolation élevées en milieu liquide, couplées à de hautes capacités d'accumulation de charges (grâce à sa permittivité relative ε_r proche de 9)[12].

Il est important de garder à l'esprit que les applications qui sont visées à plus long terme concernent le développement de transistors nanofluidiques à haute densité de canaux. Nous avons ainsi sélectionné deux techniques de dépôt et de croissance de couches minces isolantes qui seront adaptées pour recouvrir de manière homogène des pores à rapport d'aspects élevés (cf. Chapitres 3 et 4) :

- Oxydation thermique d'une épaisseur de silice de $42nm$ réalisée au CIME Nanotech®.
- Dépôt ALD (pour *Atomic Layer Deposition*) d'une épaisseur d'alumine de $25nm$ réalisée dans la centrale technologique de l'IEMN (*Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie*) [15][16].

Ces couches isolantes nous ont été fournies par dépôt/croissance sur des plaquettes de silicium de type N de $10cm$ (wafer $4''$), avec une résistivité située autour de $\sim 0,3\Omega.cm$.

6.3.2 Technologie de fabrication de micro-canaux planaires

Afin de caractériser le potentiel ζ d'une couche isolante déposée sur n'importe quel type de substrat plan, nous avons retenu une solution technologique simple qui consiste à fabriquer des micro-canaux planaires à partir de l'emploi d'un matériau adhésif double face. Le choix s'est porté sur du Kapton®, film très utilisé en électronique pour ces propriétés d'isolation électrique élevée.

Dans un premier temps, le canal de dimension donné est défini dans un film de Kapton® d'épaisseur e (voir Figure 6.7.a) à partir d'une imprimante de découpe. Le canal est ensuite assemblé au niveau des faces supérieures et inférieures par intégration des substrats plans de silicium recouverts de la couche diélectrique à caractériser (voir Figure 6.7.b).

Pour finir, deux nanoports en PEEK® utilisés comme connecteurs fluidiques sont collés aux extrémités du canal laissées libres sur la face supérieure (voir Figure 6.7.c), le tout étanchéifié par de l'Araldite® pour palier à d'éventuelles fuites (voir Figure 6.7.d).

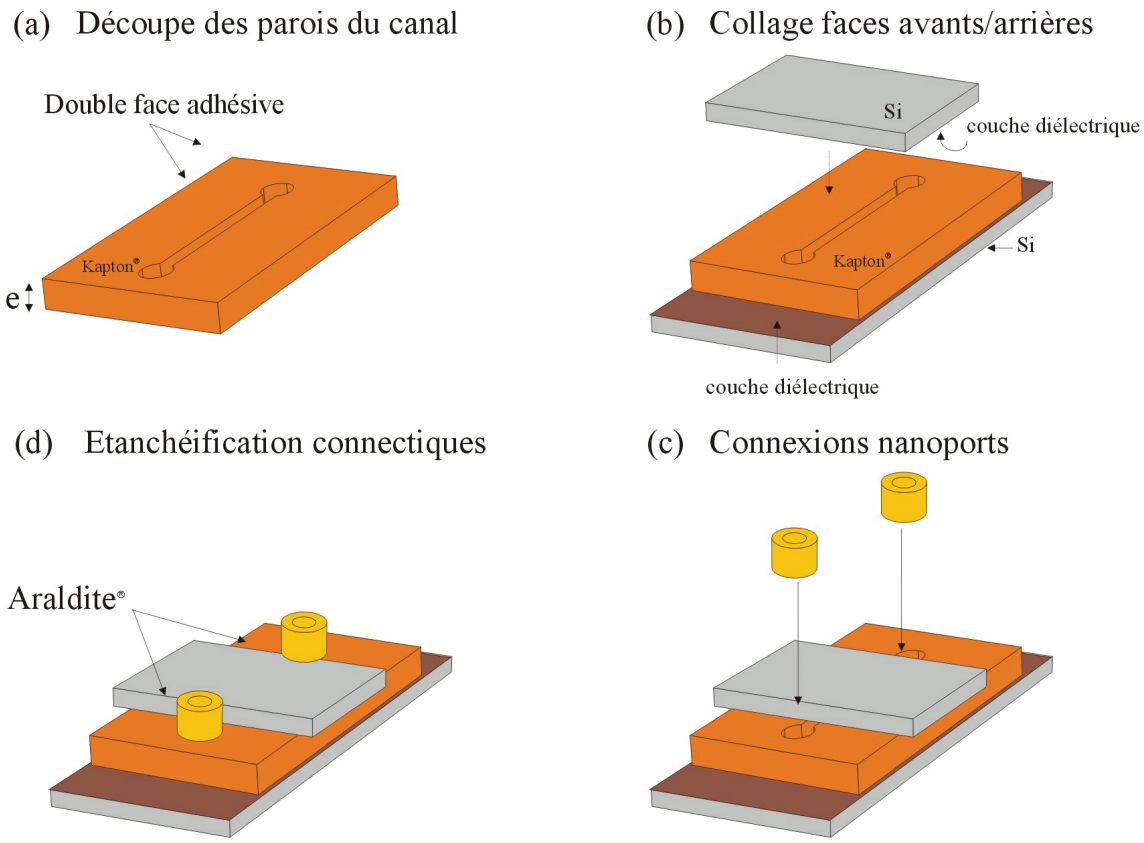


FIGURE 6.7 – Description des étapes de fabrication d'un micro-canal à interface SOE en alumine.

6.3.3 Circuit équivalent électrique

Lors de l'estimation du potentiel ζ sur capillaire de silice, nous avons admis que tout le courant d'écoulement était entièrement mesuré dans le pico-ampèremètre. Cette relation reste vraie dans le cas où la résistance électrique du canal est largement supérieure à la résistance du circuit de retour composée du pico-ampèremètre couplé aux électrodes de mesure. Pour bien comprendre, considérons un micro-canal à interface SOE intégré au dispositif de caractérisation par courants d'écoulement schématisé sur la Figure 6.8.a.

Lors de l'application d'une différence de pression ΔP, le déplacement des charges dans la couche diffuse est récupéré sous forme d'un courant noté I_1 dans le pico-ampèremètre, via deux électrodes en platine placées respectivement aux entrées et sorties fluidiques. Cette configuration de mesure peut se modéliser électriquement par un générateur de courant connecté au pico-ampèremètre par l'intermédiaire de deux résistances de transfert placées en série (notées R_{pt} sur la Figure 6.8.b). A titre indicatif, la résistance interne du pico-ampèremètre étant très faible comparée aux autres composants du circuit, nous pourrons la négliger

dans cette étude.

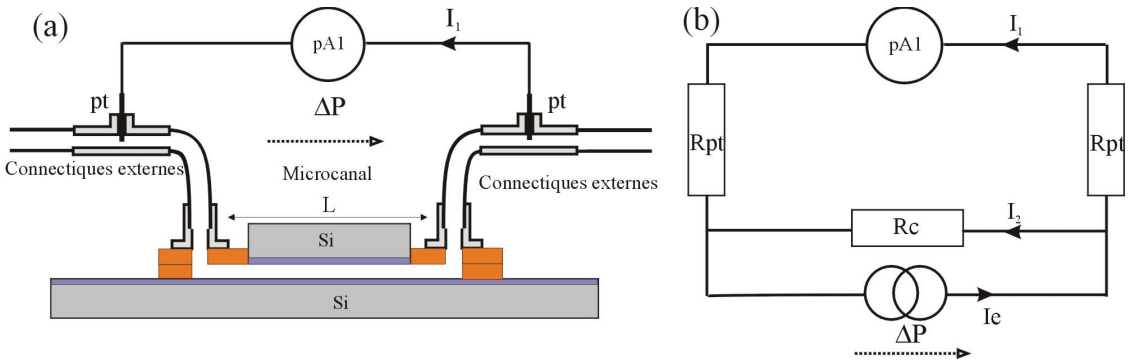


FIGURE 6.8 – (a) Vue en coupe du dispositif à interface SOE connecté au système de mesure par courants d'écoulement. (b) Modélisation du circuit électrique équivalent.

Par ailleurs, il est tout à fait possible qu'une partie du courant d'écoulement tende à se rééquilibrer dans le micro-canal[3]. Ce courant de retour noté I_2 peut être modélisé par une résistance R_c placée en parallèle au circuit principal. En appliquant l'expression du diviseur de courant, il est possible de relier le courant I_1 au courant I_e par l'expression :

$$I_1 = \frac{R_c}{2\,R_{pt} + R_c}\,I_e. \tag{6.13}$$

Lorsque la résistance électrique du micro-canal R_c est très élevée comparé aux résistances de transfert (cas du capillaire), la relation (6.13) se simplifie pour admettre $I_e = I_1$. Dans ce cas, le potentiel ζ déduit est correctement estimé. En revanche, lorsque les résistances de transfert des électrodes ne sont pas négligeables, le potentiel ζ est sous-estimé par une partie du courant qui revient dans la branche de I_2.

6.3.4 Optimisation de la mesure des courants d'écoulement dans les micro-canaux

La validation de la mesure du courant d'écoulement dans les micro-canaux va nécessiter d'accéder aux différentes résistances électriques de l'équation (6.13).

Détermination de R_{pt}

L'estimation des résistances de transfert des électrodes de platine peut être réalisée par des mesures de conductance électrique dans un canal de référence. Dans ce cas là, les deux électrodes de platine sont connectées au pico-ampèremètre

placé en série avec un générateur de tension. Le circuit est électriquement fermé par un canal de dimension connue, rempli d'une solution de conductivité standard (HANNA instruments® $\gamma = 84/12280 \mu S.cm^{-1}$).

Dans cette configuration de mesure, lorsque l'on enregistre le courant I_1 pour différentes tensions V_1 appliquées, la pente de la caractéristique $I_1(V_1)$ permet d'accéder à la résistance totale du circuit définie par la relation (voir Figure 6.9) :

$$\frac{\Delta V_1}{\Delta I_1} = 2\, R_{pt} + R_{ref}, \tag{6.14}$$

où R_{ref} est la résistance électrique du canal de référence qui est connue au départ. Cette expérience simple à mettre en place nous permet de régulièrement évaluer la résistance R_{pt} lors de la calibration du banc expérimental. Il faut savoir que la résistance de transfert d'une électrode va sensiblement varier selon le niveau de courant qui la traverse[17]. C'est pour cette raison que dans le protocole de caractérisation des électrodes, nous nous limitons à faire circuler des courants I_1 de $\sim 100pA$ jusqu'à $1nA$, ordre de grandeur typique des courants d'écoulement. Les valeurs de R_{pt} que nous avons obtenu pour nos électrodes de platine dans cette gamme de courant sont de l'ordre de $\sim 10M\Omega$.

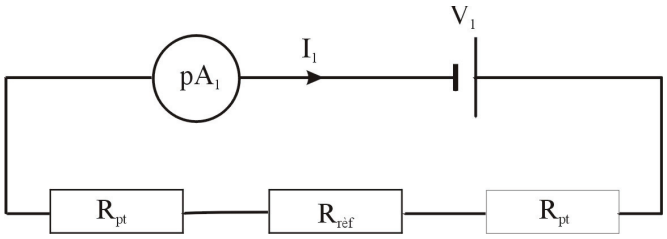


FIGURE 6.9 – Modélisation du circuit électrique équivalent lors de la mesure des résistances de transfert des électrodes de platine.

Détermination de R_c

L'estimation de la résistance électrique du micro-canal R_c nécessite de tenir compte de plusieurs considérations. Pour une architecture de canal à section rectangulaire remplie d'une solution de conductivité γ donnée, la résistance électrique se calcule par la relation :

$$R_c = \frac{L}{\gamma\, l\, e}, \tag{6.15}$$

où L, l et e sont respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur du micro-canal. D'un point de vue pratique, la largeur l est limitée par la résolution de l'imprimante utilisée pour la découpe du film adhésif de Kapton®, soit $\sim 500\mu m$. Par convention, nos canaux sont fabriqués avec une largeur de $600\mu m$.

Mesure de l'épaisseur du film de Kapton®

Pour rappel, le paramètre e correspond à l'épaisseur du film adhésif de Kapton®. Cette épaisseur n'étant pas référencée dans les données du fabricant, ces mesures ont dû être effectuées au sein du laboratoire. Dans un premier temps, les quelques essais réalisés au profilomètre mécanique se sont révélés être inadaptés. D'un côté, la pointe fragile de l'appareil s'accrochait systématiquement sur la surface adhésive du Kapton®. D'un autre côté, la pression de la pointe tendait à déformer ce film avec pour conséquence de sous-évaluer la mesure de l'épaisseur e.

Nous avons alors envisagé d'effectuer des mesures de débits directement dans les micro-canaux en alumine pour différentes pressions appliquées. Cette technique à été principalement choisie pour deux raisons :

- Elle présente l'avantage de pouvoir accéder à l'épaisseur e du film de Kapton® après assemblage du micro-canal.
- Elle permet d'étudier la déformabilité du Kapton® dans la plage de pression que nous appliquons généralement.

Expérimentalement, l'épaisseur e du micro-canal est reliée au débit mesuré par le biais de l'équation de Poiseuille appliquée au modèle de canaux à plan "infini", soit ici[1] :

$$e = \left(\frac{3\,\eta\,Q}{2\pi\,l\,\Delta P} \right)^{\frac{1}{3}}, \tag{6.16}$$

où le débit Q est estimé par la mesure du volume de liquide qui traverse le canal sur un temps donné t. Cette expérience a été effectuée et répétée sur un micro-canal de longueur $20cm$ pour différentes pressions appliquées. Comme nous pouvons le voir sur le Tableau 6.1, l'épaisseur e a été estimée autour de $105\mu m$ avec une fluctuation de mesure de $\pm 5\mu m$ qui semble indépendante de la pression appliquée.

Pression ΔP (Pa)	$6{,}13\times10^{3}$	$1{,}11\times10^{4}$	$1{,}74\times10^{4}$	$2{,}36\times10^{4}$
Débit ($m^3.s^{-1}$)	$2{,}28\times10^{-9}$	$2{,}92\times10^{-9}$	$5{,}50\times10^{-9}$	$7{,}78\times10^{-9}$
Epaisseur e (µm)	111	99,8	106	107

TABLEAU 6.1 – Calcul de l'épaisseur de Kapton® par mesures de débits fluidiques dans un micro-canal pour différentes pressions appliquées.

Ajuster la longueur du canal en fonction du pH

On se rend compte ici que la longueur du canal est le seul paramètre qui soit réellement ajustable afin d'obtenir une résistance R_c suffisamment élevée pour mesurer tout le courant d'écoulement dans le pico-ampèremètre (cf. équation (6.13)). Nous avons vu dans la Section 6.2.3 que l'accès aux paramètres caractéristiques d'un matériau (Γ^0, pK_1, pK_2), peut être réalisé par la mesure du potentiel ζ en fonction du pH d'une solution de HCl autour du point isoélectrique.

A partir des équations (6.13) et (6.15), nous avons reporté sur la Figure 6.10 le rapport théorique du courant récupéré dans le pico-ampèremètre sur le courant d'écoulement total I_e, en fonction du pH et pour différentes longueurs de canaux. La conductivité des solutions a été calculée en considérant l'ajout de HCl pour des pH < 7 et l'ajout de KOH pour des pH> 7.

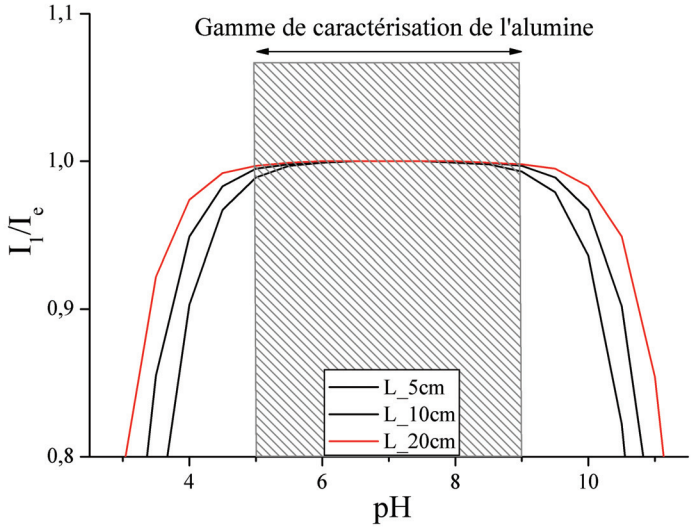


FIGURE 6.10 – Pourcentage de courant d'écoulement récupéré dans le pico-ampèremètre en fonction du pH de la solution pour différentes longueurs de canal.

Discussions

Au niveau de la caractérisation du potentiel ζ du micro-canal en alumine, nous pouvons nous limiter à une gamme de pH correspondant à la zone de linéarité autour du point isoélectrique (cf. Section 6.2.3). Certains travaux ont montré que le point isoélectrique de l'alumine est situé pour des pH autour de

7[13][18]. A partir de cette information, nous pouvons considérer qu'une gamme de pH étendue entre 5 et 9 sera suffisante pour accéder à la constante de dissociation pK et à la densité de sites réactifs Γ^0 de l'alumine (dans le modèle SBM à $1 - pK$). Nous avons alors choisi de définir une longueur L de $20cm$ dans le film de Kapton® qui est tout à fait adaptée à la mesure du courant d'écoulement I_e dans cette gamme de pH (cf. Figure 6.10).

En revanche, une surface de silice qui possède un point isoélectrique plus bas (pzc$\sim 3,8$) nécessite de réaliser des mesures dans une gamme de pH plus faible, soit typiquement entre 3 et 5 (cf. Figure 6.5). Dans ce cas là, cette géométrie de micro-canal serait inadaptée aux caractérisations du potentiel ζ de la silice. Réaliser des canaux plus longs n'est pas une solution en soit car cela impose d'utiliser de larges surfaces de substrats. A titre informatif, la fabrication d'un micro-canal de $20cm$ de long nécessite d'utiliser une demi plaquette de silicium de $100mm$.

Une solution qui est actuellement envisagée pour augmenter la plage de pH consiste à utiliser des électrodes de type Ag/AgCl qui ont une résistance de transfert plus faible que le platine[17]. Cependant, sur les premiers essais qui ont été réalisés, nous avons été confrontés à une faible reproductibilité dans la mesure de leur résistance de transfert, probablement due à une dégradation rapide du dépôt de la couche chlorée présente à la surface de ces électrodes.

6.3.5 Mesure effective et absolue du potentiel ζ dans les micro-canaux

Une grande majorité des caractérisations du potentiel ζ par courants d'écoulement est réalisée sur capillaires de silice[2][3], voire sur des architectures de canaux composées d'un seul matériau[19][20]. Comme nous l'avons vu dans la Section 6.3.3, un canal fluidique peut être modélisé électriquement par un générateur de courant dont l'intensité va dépendre de la pression appliquée ainsi que de la section du canal (voir Figure 6.11.a).

Or, les micro-canaux planaires que nous avons développés ont la particularité d'être composés d'un assemblage Kapton®-couche diélectrique. Dans ce cas là, le courant d'écoulement mesuré dans le pico-ampèremètre va être issu du déplacement des ions mobiles présents à la paroi de chaque surface. On parlera alors de courant effectif I_e^* qui va être associé à un potentiel ζ effectif noté ζ^* par la relation :

$$I_e^* = -\frac{\varepsilon \, \Delta P \, S}{\eta \, L} \, \zeta^*. \tag{6.17}$$

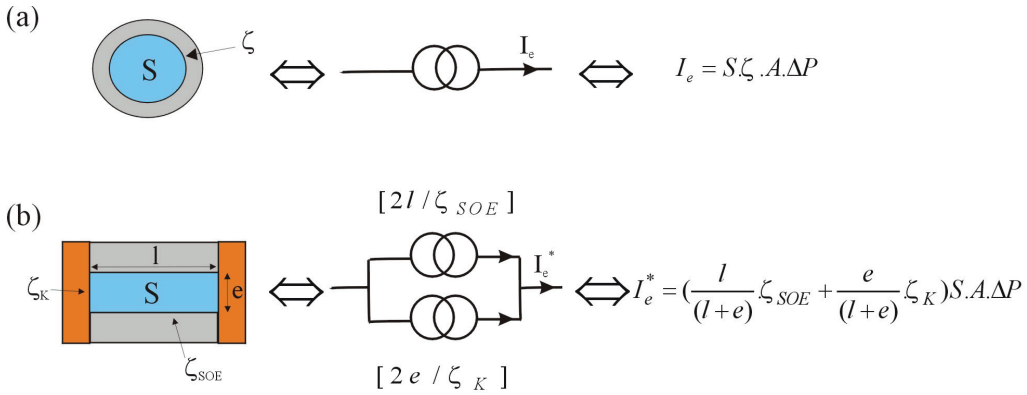


FIGURE 6.11 – Schémas électriques équivalents de la mesure de courant d'écoulement. (a) Cas d'un capillaire de silice. (b) Cas du micro-canal composé de deux surfaces.

Par ailleurs, on pourrait montrer à partir de l'expression générale du courant d'écoulement que le potentiel ζ^* va se définir comme la somme des potentiels ζ absolus de chaque matériau présent sur une portion de la paroi du canal étudié. Soit pour un micro canal carré de largeur l, on peut écrire :

$$\zeta^* = \frac{\Sigma_i \zeta_i \, l_i}{\Sigma_i l_i}. \tag{6.18}$$

En considérant l'architecture de notre micro-canal composé d'une épaisseur de Kapton® e et d'une largeur de découpe l, il est possible de remonter à partir de l'équation (6.18) au potentiel ζ absolu de la couche diélectrique ζ_{SOE} par l'expression (voir Figure 6.11.b) :

$$\zeta_{SOE} = \frac{(e+l)\,\zeta^*}{l} - \frac{e\,\zeta_K}{l}, \tag{6.19}$$

où ζ^* est le potentiel ζ effectif du micro-canal et ζ_K est le potentiel ζ absolu du film de Kapton®. A travers cette expression, on peut voir que l'accès au potentiel ζ absolu de la couche étudiée va nécessiter de connaitre le potentiel ζ_K. Pour cela, nous avons choisi de fabriquer un micro-canal "tout Kapton®" par le procédé décrit sur la Section 6.3.2. A la seule différence que les substrats de silicium utilisés pour assembler le canal ont été préalablement recouverts d'un film de Kapton®.

Résultats pour la surface de silice

Nous avons reporté sur la Figure 6.12, la mesure du potentiel ζ^* d'un micro-canal composé d'une interface SOE en silice réalisée dans une gamme de pH fixée entre 4 et 5. En parallèle, nous avons également reporté la mesure du potentiel absolu ζ_K du micro-canal en Kapton®. A partir de ces résultats et par l'intermédiaire de l'équation (6.19), nous sommes alors remontés à la variation

du potentiel absolu ζ_{SOE} de la couche de silice.

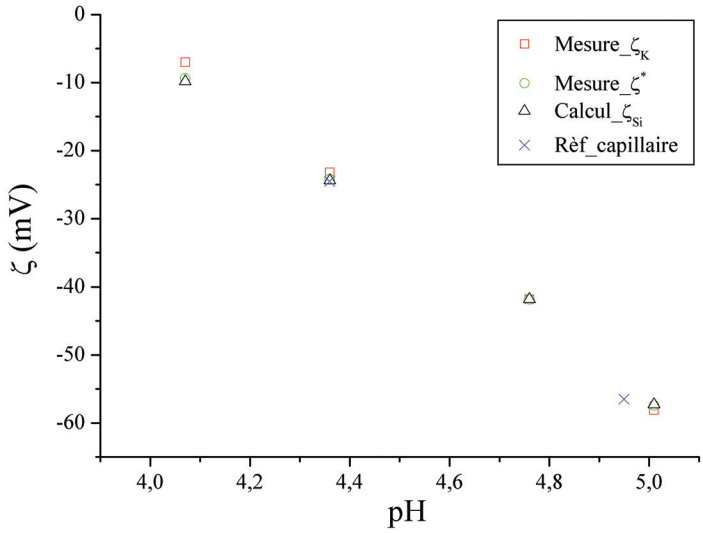


FIGURE 6.12 – Variation des potentiels ζ^*, ζ_K et ζ_{SOE} (pour une surface de silice) en fonction du pH d'une solution composée de HCl seule et comparaison avec les mesures réalisées dans un capillaire commercial.

Comme nous l'avons décrit dans la section précédente, il n'a pas été possible de caractériser cette couche de silice pour des pH inférieurs à 4 sur notre banc de mesures par courants d'écoulement (cf. Figure 6.10). Cependant, lorsque l'on associe les mesures déduites du potentiel ζ de la silice avec les mesures réalisée dans un capillaire de silice, nous constatons que les courbes se superposent. Par extrapolation, nous en avons déduit que les paramètres Γ^0, pK_1 et pK_2 de la silice thermique provenant du CIME sont sensiblement identiques aux paramètres que nous avions obtenus pour le capillaire commercial dans la Section 6.2.3.

Résultats pour la surface d'alumine

En parallèle, nous avons réalisé des mesures de potentiel ζ^* dans un micro-canal composé d'une interface SOE à base d'alumine dans une plage de pH étendue entre 5 et 9 (voir Figure 6.13). En comparant aux mesures qui ont été présentées pour la surface de silice, nous pouvons voir plus nettement l'influence des parois du micro-canal en Kapton® sur la mesure du potentiel ζ absolue de l'alumine. Nous pouvons également voir que le point isoélectrique de l'alumine est situé autour de pH$\sim$ 7, ce qui va dans le sens de certains travaux présentés dans la littérature[21][12].

Cependant, nous n'avons pas réussi à ajuster numériquement le modèle théorique SBM à $1-pK$ avec ces mesures qui nous aurait permis d'accéder à la densité de groupements réactifs Γ^0 de la surface d'alumine (cf. Section 6.2.1). En l'état actuel de nos travaux, nous ne sommes pas allés plus loin dans l'interprétation de ces résultats.

Nous envisageons tout de même dans le futur de reproduire les caractérisations du potentiel ζ de cette surface d'alumine par AFM à sonde colloïdale. Nous pouvons toutefois soulever la question ici quant à la véracité de décrire la réactivité d'une telle surface par l'intermédiaire du modèle SBM...

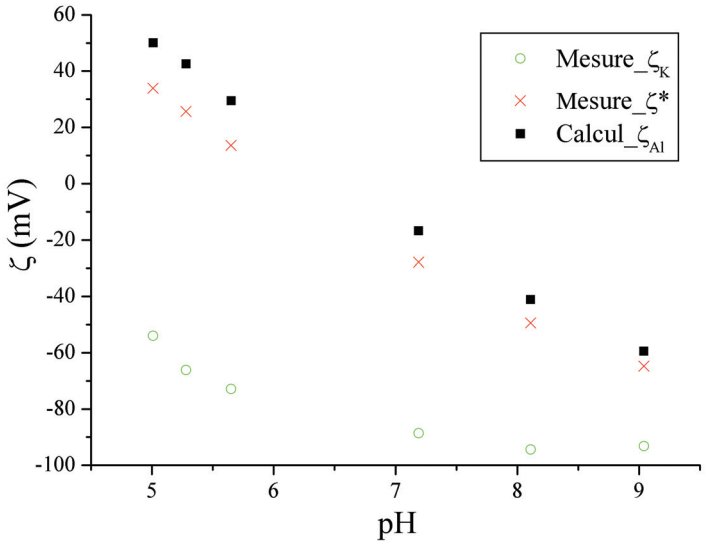


FIGURE 6.13 – Variation des potentiels ζ^* , ζ_K et ζ_{SOE} (pour une surface d'alumine) en fonction du pH d'une solution composée de HCl et KOH seuls.

6.4 Conclusion

Actuellement, les modèles à $1-pK$ et $2-pK$ issus de la théorie générale SBM sont couramment utilisés pour décrire le comportement de la charge de surface vis-à-vis des ions présents en solution. Or, l'application de ce modèle nécessite de connaitre les constantes de dissociation des réactions chimiques de protonation et de déprotonation à la surface, ainsi que la connaissance de la densité de groupements réactifs à la paroi Γ^0.

Nous avons montré dans ce chapitre que l'accès à ces paramètres pouvait être réalisé au travers de caractérisations du potentiel ζ en fonction du pH proche du point isoélectrique (pour une surface donnée). Des mesures effectuées à partir de notre banc de caractérisation par courants d'écoulement, ont permis de remonter aux constantes de dissociation ainsi qu'à la densité de groupements silanols présents à la paroi Γ^0 d'une surface de silice. A partir de là, nous avons validé le modèle utilisé en confrontant les mesures expérimentales avec les prédictions théoriques témoignant du comportement du potentiel ζ en fonction de la concentration en sels (du KCl dans notre cas).

Nous avons par la suite développé une architecture de micro-canal permettant de déterminer de manière fiable le comportement du potentiel ζ en fonction du pH pour des couches diélectriques d'alumine et de silice. L'inconvénient majeur de ce type de micro-canal est d'être en partie composé d'un film de Kapton® sur les parois latérales. Ce film adhésif sur ces deux faces va être nécessaire lors de l'étape de collage des substrats de silicium recouverts de la couche diélectrique. Le potentiel ζ mesuré dans ce type de canaux est dit effectif car il va être influencé par deux matériaux de nature différente. A partir d'un protocole de caractérisation du potentiel ζ absolue du film de Kapton®, nous sommes capable de remonter expérimentalement à la mesure du potentiel ζ absolue de n'importe quel type de couches diélectriques.

A partir des résultats obtenus dans ce chapitre, nous allons à présent étudier le comportement du potentiel ζ de nos interfaces SOE sous polarisation, en tenant compte du phénomène de régulation de charges à la paroi.

Bibliographie

[1] Louis Renaud. Etudes de systèmes microfluidiques : Application à lélectrophorèse sur puces polymères. *Université Claude Bernard Lyon*, page 224, 2004.

[2] Louis Renaud, Pascal Kleimann, and Pierre Morin. Zeta potential determination by streaming current modelization and measurement in electrophoretic microfluidic systems. *Electrophoresis*, 25(1) :123–127, 2004.

[3] Brian J. Kirby and Ernest F. Hasselbrink. Zeta potential of microfluidic substrates : 1. theory, experimental techniques, and effects on separations. *Electrophoresis*, 25(2) :187–202, 2004.

[4] A. Plecis. *Etude et controle de la charge de surface dans les dispositifs micro/Nanofluidiques : Nouveaux outils pour les sciences séparatives*. PhD thesis, Université de Paris-Sud. Faculté des Sciences d'Orsay (Essonne), 2008.

[5] Rogier B. H. Veenhuis, Egbert J. Van Der Wouden, Jan W. Van Nieuwkasteele, Albert Van Den Berg, and Jan C. T. Eijkel. Field-effect based attomole titrations in nanoconfinement. *Lab on a Chip*, 9(24) :3472–3480, 2009.

[6] Jan C. T. Eijkel and Albert Van Den Berg. Nanofluidics and the chemical potential applied to solvent and solute transport. *Chemical Society Reviews*, 39(3) :957–973, 2010.

[7] David E. Yates, Samuel Levine, and Thomas W. Healy. Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1*, 70 :1807, 1974.

[8] T. Hiemstra and W. H. Van Riemsdijk. Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr) oxides. *Colloids and Surfaces*, 59(4) :7–25, 1991.

[9] W. B. Samuel De Lint, Nieck E. Benes, Johannes Lyklema, Henny J. M. Bouwmeester, Ab J. Van Der Linde, and Matthias Wessling. Ion adsorption parameters determined from zeta potential and titration data for a γ-alumina. *Adsorption Journal Of The International Adsorption Society*, (7) :5861–5868, 2003.

[10] Michal Borkovec. Origin of 1-p k and 2-p k models for ionizable water-solid interfaces. *Langmuir*, 13(10) :2608–2613, 1997.

[11] Sven H. Behrens and David G. Grier. The charge of glass and silica surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 115(14) :7, 2001.

[12] Zhijun Jiang and Derek Stein. Charge regulation in nanopore ionic field-effect transistors. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics*, 83(3 Pt 1) :031203, 2011.

[13] Zhijun Jiang and Derek Stein. Electrofluidic gating of a chemically reactive surface. *Langmuir The Acs Journal Of Surfaces And Colloids*, 26(11) :8161–8173, 2010.

[14] R. E. G. Van Hal, J. C. T. Eijkel, and P. Bergveld. A general model to describe the electrostatic potential at electrolyte oxide interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 69(1-3) :31–62, 1996.

[15] M. Kemell, M. Ritala, M. Leskela, E. Osseiwusu, J. Carstensen, and H. Foll. Si/al2o3/zno :al capacitor arrays formed in electrochemically etched porous si by atomic layer deposition. *Microelectronic Engineering*, 84(2) :313–318, 2007.

[16] http ://www.iemn.univ-lille1.fr/fr/les-moyens/centrale-de-technologie/ses-equipements/croissances-et-depots-couches-minces/atomic-layer-deposition.html.

[17] L. A. Geddes and R. Roeder. Measurement of the direct-current (faradic) resistance of the electrode-electrolyte interface for commonly used electrode materials. *Annals of Biomedical Engineering*, 29(2) :181–186, 2001.

[18] Diefeng Gu, Sinan Yalcin, Helmut Baumgart, Shizhi Qian, Oktay Baysal, and Ali Beskok. Electrophoretic light scattering for surface zeta potential measurement of ald metal oxide films. *ECS Transactions*, 33(2) :37–41, 2010.

[19] Ali Mansouri, Larry W Kostiuk, and Subir Bhattacharjee. Streaming current measurements in a glass microchannel array. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(42) :16192–16195, 2008.

[20] C. Werner, H. Körber, R. Zimmermann, S. Dukhin, and Hj Jacobasch. Extended electrokinetic characterization of flat solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(1) :329–346, 1998.

[21] R. Sprycha. Electrical double layer at alumina/electrolyte interface ii. adsorption of supporting electrolyte ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 127(1) :12–25, 1989.

Chapitre 7

Etude théorique et expérimentale du comportement du potentiel ζ d'une interface SOE polarisée

Introduction

Nous avons étudié dans le chapitre précédent le comportement du potentiel ζ d'une interface SOE en fonction du pH et de la force ionique d'une solution donnée. Nous avons notamment vu que la réactivité de la dernière couche atomique était à l'origine d'une charge de surface qui pouvait se décrire à travers le modèle SBM. On peut alors se demander ici qu'elle sera l'influence d'un potentiel extérieur appliqué sur une interface SOE vis-à-vis des ions présents dans le liquide, et les conséquences sur la valeur du potentiel ζ ?

Dans une première partie, nous allons modéliser le comportement des interfaces SOE sous polarisation à partir de caractérisations électriques réalisées dans une cellule électrochimique. Nous verrons par l'intermédiaire de mesures de courants en régime transitoire que les charges déplacées au niveau de l'interface SOE vont dépendre essentiellement de la capacité électrique de la couche isolante. Ensuite, des caractérisations $I = f(V)$ en régime permanent permettront de déterminer la plage de polarisation optimale qu'il sera possible d'appliquer sur nos interfaces SOE, tout en garantissant de faibles niveaux de courants de fuite. Ces données donneront accès à la densité de charge maximale $\sigma_{\Delta V}$ qui sera déplacée dans le liquide sur différents types de couches isolantes (silice, nitrure, alumine ...). Cette quantité $\sigma_{\Delta V}$ sera enfin réinjectée dans notre modèle théorique (cf. Annexe B) afin d'estimer au travers de l'équation de Grahame, la modulation du potentiel ζ.

Dans une deuxième partie, nous décrirons le développement technologique d'un transistor fluidique qui sera caractérisé par courants d'écoulement. La base du micro-canal sera constituée de la jonction silicium/couche isolante (appelée également couche active) qui va être polarisée via un circuit de contrôle externe. Nous validerons le fonctionnement d'un tel dispositif en termes de sensibilité, de mesure du potentiel ζ de la surface active, et, d'accumulation de charges $\sigma_{\Delta V}$ sous polarisation de la grille.

Dans une troisième et dernière partie, nous présenterons les résultats de modulation du potentiel ζ obtenus à partir de transistors fluidiques composés de surfaces actives de silice et d'alumine. Ces résultats qui seront confortés par des mesures réalisées par AFM à sonde colloïdale et comparés au modèle théorique, ouvriront des discussions sur le comportement du potentiel ζ au niveau des interfaces SOE polarisées.

7.1 Estimation théorique de la modulation du potentiel ζ dans les interfaces SOE à partir de caractérisations électriques

Nous avons introduit dans la Section 5.2.2 le principe de fonctionnement d'une interface SOE polarisée. De manière similaire au fonctionnement d'un transistor MOS-FET, tout l'enjeu réside dans l'aptitude à déplacer des charges ioniques de manière électrostatique dans la couche diffuse, ce qui entrainerait une modulation du potentiel ζ (cf. Section 5.2.2). Nous allons maintenant décrire de manière plus complète le comportement électrique d'une interface SOE.

7.1.1 Modélisation électrique d'une interface SOE

En électrochimie, toute électrode solide plongée dans une solution peut en première approximation se modéliser électriquement par une capacité d'interface (notée C_{int}), reliée en parallèle à une résistance de transfert (notée R_t)[1]. Le terme C_{int} symbolise la faculté de l'électrode à accumuler des charges à la fois du côté du matériau et dans le liquide. Le terme R_t modélise le comportement ohmique de l'interface qui témoigne des transferts de charges entre le matériau et le liquide (en l'occurrence des électrons). D'un point de vue simplifié et très schématique, on va pouvoir distinguer deux types d'interfaces :

- Les interfaces idéalement polarisables (voir Figure 7.1.a) : Lorsque les transferts de charges sont négligeables (i.e. R_t élevé), l'interface peut se représenter électriquement par une capacité unique. Dans le cas des interfaces SOE, on cherche à tendre vers cette idéalité grâce à l'emploi de la couche intermédiaire isolante qui permet d'augmenter sensiblement la résistance R_t.
- Les interfaces idéalement non polarisables (voir Figure 7.1.b) : Ces interfaces adoptent un comportement purement ohmique et peuvent se modéliser par une résistance de transfert unique qui va être suffisamment faible pour court-circuiter la capacité C_{int}. Ce cas se rapproche plus des électrodes de type Ag/AgCl ou encore des électrodes de platine.

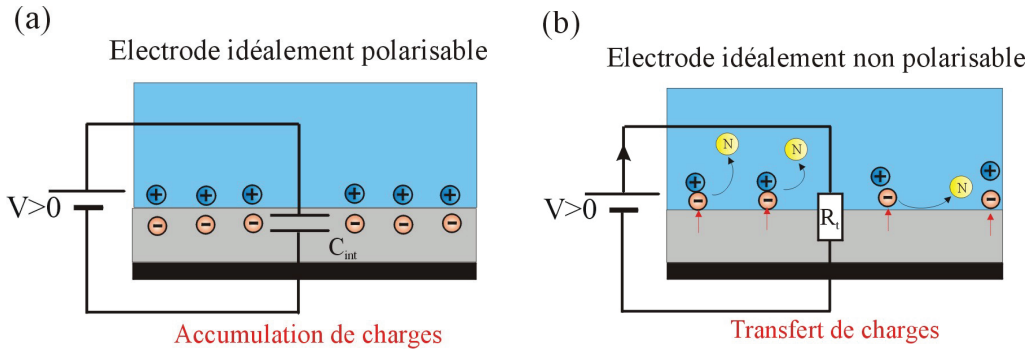


FIGURE 7.1 – Représentation schématique du comportement d'une électrode polarisée. (a) Electrode idéalement polarisable. (b) Electrode idéalement non polarisable.

Capacité d'une interface SOE

Dans un modèle plus proche de la réalité physique, il est important de tenir compte de chaque sous-couche ou jonction présente au niveau de l'interface solide/liquide dans laquelle va se produire toute chute de potentiel. Nous avons représenté de manière schématique sur la Figure 7.2, la répartition globale de la chute du potentiel au niveau d'une interface de type silicium/couche isolante/électrolyte dans le cas ou les transferts de charges sont négligeables (i.e. électrode idéalement polarisable)[2][3][4]. Généralement, on modélise électriquement l'interface complète par plusieurs capacités de jonctions connectées en série. Dans cet exemple, le silicium est fixé à un potentiel V_g et le liquide loin de la surface est fixé à un potentiel Ψ_b par convention. A partir de ces considérations, la capacité équivalente de la multi jonction, que nous noterons C_{SOE}, s'écrit sous la forme :

$$\frac{1}{C_{SOE}} = \frac{1}{C_{Si}} + \frac{1}{C_{ins}} + \frac{1}{C_{Stern}} + \frac{1}{C_{Dl}}, \tag{7.1}$$

où C_{Si} représente la capacité non linéaire de la zone de charge et d'espace de la jonction silicium/couche diélectrique ; C_{ins} (pour *insulator*) représente la capacité linéaire de la couche isolante ; C_{Stern} représente la capacité linéaire de la couche de Stern ; C_{Dl} représente la capacité non linéaire de la double couche. Dans la suite du manuscrit, toutes ces capacités seront exprimées par unités de surfaces ($F.m^{-2}$).

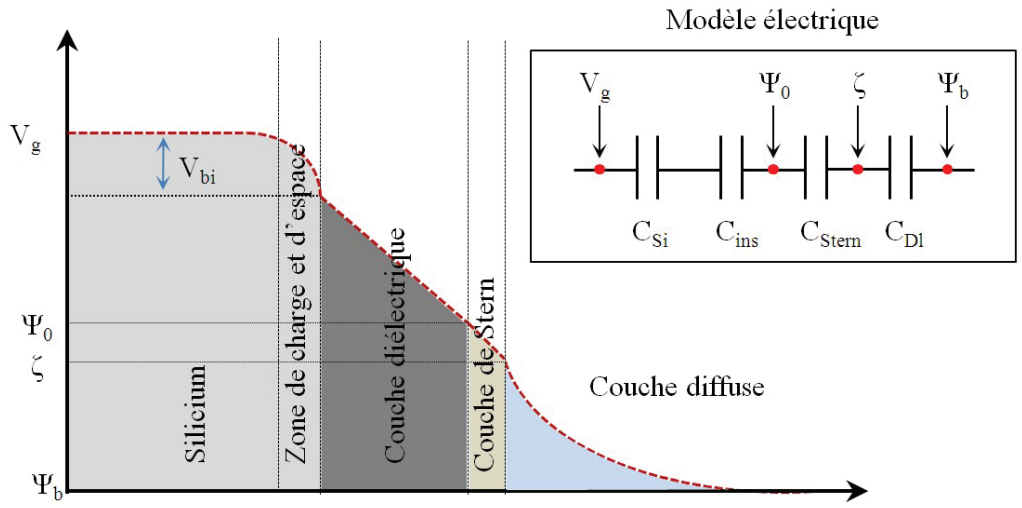


FIGURE 7.2 – Représentation schématique de la répartition du potentiel le long d'une interface SOE.

En examinant l'ordre de grandeur de chaque terme pris séparément, il va être possible de simplifier l'équation (7.1). Nous avons alors :

- C_{Si} : Cette capacité est accessible à partir de l'expression de la largeur W de la ZCE du silicium que nous avions abordée dans le Chapitre 3 (équation (3.10)). Pour un échantillon de silicium de type N, de résistivité prise à $0,3\Omega.cm$ et pour un V_{bi} de $0,5V$, la valeur de C_{Si} est située autour de $\sim 0,5mF.m^{-2}$. Cependant, en pratique des pièges à électrons apparaissent à l'interface silicium/couche diélectrique avec pour conséquence d'augmenter la capacité C_{Si}[5].
- C_{ins} : Cette capacité est accessible à partir du modèle du condensateur plan qui peut être définie par la relation $C_{ins} = \varepsilon_{ins}/d$. Où ε_{ins} et d correspondent respectivement à la permittivité et à l'épaisseur du matériau composant la couche diélectrique. Pour donner un ordre d'idées, une couche de silice de $40nm$ (épaisseur typique que nous employons dans nos canaux) possède une capacité théorique de l'ordre de $\sim 1mF.m^{-2}$ (ordre de grandeur similaire pour une couche d'alumine de $25nm$).
- C_{Stern} : Le terme C_{Stern} représente la capacité de la couche de Stern que nous avions introduit dans le Chapitre 4 et qui est couramment choisie pour une valeur de l'ordre de $1F.m^{-2}$[6].
- C_{Dl} : La capacité non linéaire de la couche diffuse est également accessible expérimentalement. Dans une solution typique de KCl à $10^{-4}M$, cette capacité est du même ordre de grandeur que la capacité de Stern[3].

Nous voyons ici que la valeur de la capacité de la couche isolante C_{ins} peut être considérée comme suffisamment faible comparée aux autres termes (dans

l'approximation où la capacité C_{si} est suffisamment élevée). Dans ces conditions, l'équation (7.1) peut alors se simplifier sous la forme :

$$\frac{1}{C_{SOE}} \approx \frac{1}{C_{ins}}. \tag{7.2}$$

Accumulation de charges

Lorsqu'une différence de potentiel ΔV_g est appliquée au niveau de l'interface SOE, une densité de charges $+\sigma_{\Delta V}$ va s'accumuler dans le silicium et une densité de charges $-\sigma_{\Delta V}$ va s'accumuler dans le liquide, proportionnellement à la capacité totale de la multi-jonction. Soit ici :

$$\sigma_{\Delta V} = C_{SOE}\,\Delta V_g \approx C_{ins}\,\Delta V_g. \tag{7.3}$$

Cette relation est fondamentale dans notre étude. En effet, comme nous l'avons introduit dans la Section 5.2.2, le principe de fonctionnement d'un transistor fluidique repose sur l'accumulation de charges dans la couche diffuse. On comprend bien alors que la modulation du potentiel ζ augmentera avec une augmentation de la charge $\sigma_{\Delta V}$.

7.1.2 Description de la cellule de caractérisation électrochimique

Dans le cadre de cette thèse, nous avons fabriqué une cellule électrochimique qui nous permet de caractériser électriquement les interfaces SOE composées de différentes couches isolantes. La finalité de ces mesures va être double :

- Valider par mesure de charges en courants transitoires le modèle d'accumulation capacitif détaillé au travers de l'équation (7.3).
- Caractériser au travers de mesures $I = f(V)$ la plage de polarisation dans laquelle la résistance de transfert R_t restera suffisamment élevée pour garantir un effet capacitif maximal, tout en limitant au maximum la présence de courants de fuite.

Pour que ces mesures soient réalisées dans des conditions favorables, il faut veiller à ce que le potentiel V_g soit exclusivement appliqué au niveau de l'interface SOE. Pour cela, la cellule est composée d'un réservoir en téflon d'un volume de $\sim 100cm^3$ et dont la base est libérée en son centre sur une surface de $2cm^2$ (voir Figure 7.3.a). Le volume de cette cellule est suffisamment élevé pour pouvoir négliger la résistance de l'électrolyte R_e comparé à la résistance R_t de l'interface SOE. L'ouverture présente à la base de la cellule permet d'accueillir nos substrats de silicium recouverts de la couche diélectrique à étudier. La face arrière du substrat de silicium repose sur une plaque métallique qui est reliée à

un pico-ampèremètre utilisé également en série comme générateur de tension.

Avant toute manipulation, nous déposons un eutectique Indium-Gallium au niveau la zone de contact entre le silicium et la plaque métallique pour garantir un bon contact ohmique. Pour finir, la contre électrode qui va fermer le circuit est composée d'un fil de platine plongée dans le liquide sur une surface de $\sim 3cm^2$. Ainsi, nous pouvons également négliger la résistance de transfert R_{pt}. A titre indicatif, le schéma électrique complet de la cellule est représenté sur la Figure 7.3.b.

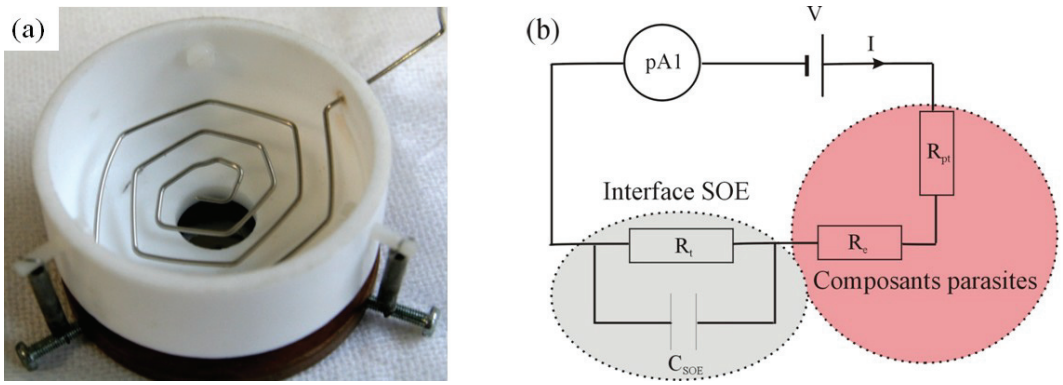


FIGURE 7.3 – (a) Photographie de la cellule électrochimique utilisée pour la caractérisation électrique des interfaces SOE. (b) Schémas électrique équivalent de la cellule sous polarisation.

7.1.3 Validation du modèle capacitif par mesures de charge

Une des configurations de notre cellule électrochimique est adaptée à la mesure des courants capacitifs dans le circuit en régime transitoire. Pour cela, des créneaux de tensions alternatifs notés ΔE (typiquement $0,01V$) sont générés via le pico-ampèremètre qui possède une fonction de déclenchement synchronisée de la mesure du courant. En effet, les courants capacitifs ne sont observables que sur des faibles plages de temps dues aux constantes de temps τ de l'ordre de la seconde.

Dans nos protocoles de mesure, nous échantillonnons le courant sur des intervalles de temps très courts ($\sim 1ms$) ce qui permet d'enregistrer de manière optimale les courants capacitifs en régime transitoire. Il est ainsi possible de remonter à la charge accumulée par unité de surface $\sigma_{\Delta V}$ en intégrant l'aire présente sous la courbe issue de la mesure des courants transitoires (voir Figure 7.4).

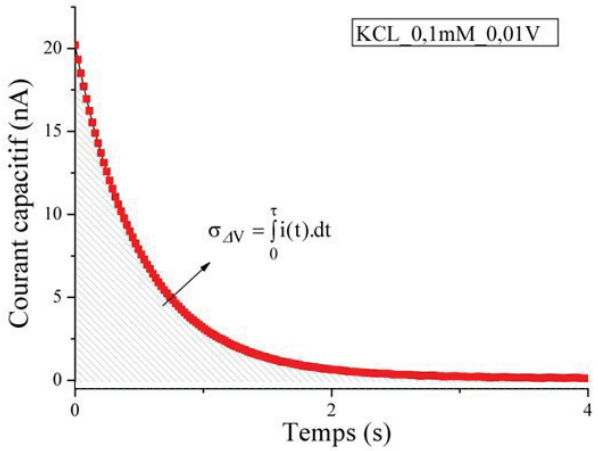


FIGURE 7.4 – Courant capacitif en fonction du temps après l'application d'une tension pulsée (ici $0,01V$) sur une couche de SiO_2 de $42nm$. L'intégration du courant dans le régime transitoire représente les charges totales déplacées au niveau de l'interface SOE.

Par ce biais, on peut alors remonter expérimentalement à la capacité C_{SOE} qui va être reliée à l'amplitude du créneau de tension ΔE. Soit ici :

$$C_{SOE} \approx \frac{\sigma_{\Delta V}}{\Delta E}. \tag{7.4}$$

Résultats

Afin de mettre en avant l'influence exclusive de la capacité C_{ins} sur la mesure de $\sigma_{\Delta V}$ (cf. équation (7.3)), nous avons réalisé des mesures de courants capacitifs sur 5 jonctions silicium/couche diélectrique différentes. D'un côté, nous avons cherché à montrer l'influence de l'épaisseur de la couche diélectrique à partir de 2 substrats de silicium oxydés thermiquement dans les mêmes conditions ($120nm/300nm$). D'un autre côté, nous avons cherché à montrer l'influence de la nature de la couche diélectrique à partir d'un substrat composé d'une couche de Nitrure de $100nm$ ($\varepsilon_r \sim 7$) et d'un substrat composé d'une couche d'alumine de $25nm$ ($\varepsilon_r \sim 9$).

Nous avons reporté sur le Tableau 7.1, les capacités déduites des mesures de charge obtenues expérimentalement dans la cellule de caractérisation pour une solution de KCl à $10^{-4}M$. En parallèle, nous avons estimé la charge théorique associée dans le cas où seule la capacité C_{ins} est prise en considération.

	SiO_2 e=120nm ε_r~3,9	SiO_2 e=300nm ε_r~3,9	Si_3N_4 e=100nm ε_r~6,3	Al_2O_3 e=25nm ε_r~9
C_{SOE} mesuré ($mF.m^{-2}$)	0,24	0,19	0,66	3,5
C_{ins} calculé ($mF.m^{-2}$)	0,28	0,11	0,70	3,2

TABLEAU 7.1 – Comparaison entre la capacité d'une interface SOE mesurée expérimentalement et la capacité théorique de la couche diélectrique utilisée.

Ces résultats montrent une relativement bonne adéquation entre les mesures expérimentales de la capacité C_{SOE} et l'estimation théorique de la capacité C_{ins}. Cela permet ainsi de valider le modèle de description à une seule capacité pour la charge $\sigma_{\Delta V}$ (cf. équation (7.3)). Au travers de ces mesures, on voit également l'importance de paramètres comme la nature et l'épaisseur de la couche diélectrique. En effet, la charge déplacée $\sigma_{\Delta V}$ sera d'autant plus élevée que la couche sera fine et de permittivité élevée.

7.1.4 Résistances de transfert et notion de courants de fuite

La cellule électrochimique est également adaptée à la mesure de la résistance de transfert par l'intermédiaire de caractérisations $I = f(V)$. Pour cela, les mesures sont effectuées en régime permanent pour s'affranchir du courant capacitif. Dans ce cas, les courants récupérés dans le pico-ampèremètre vont correspondre à des transferts de charges électroniques à la jonction silicium/couche isolante qui vont être associés à des courants de fuite. Ces courants peuvent avoir deux sources d'origine :

- Transferts d'électrons par conduction au niveau de la jonction silicium/couche diélectrique, qui peuvent être accessibles par des mesures en contact sec (i.e. polarisation directe entre le silicium et la couche diélectrique).
- Transferts d'électrons produits par réactions faradiques d'oxydoréduction entre le liquide et le silicium[7]. L'origine de ces courants faradiques peut s'expliquer par une infiltration de liquides au niveau de défauts localisés dans la couche mince isolante[1], voire due à la porosité du matériau.

Il est à ce jour reconnu que les couches diélectriques comme la silice ou le nitrure de silicium ont des propriétés isolantes bien moins élevées en milieux liquide que dans un contact sec[1][2][7]. C'est pour cette raison que l'on associe en général les courants de fuite à l'unique présence de courants faradiques dans ce type de caractérisations.

Protocole de caractérisation

La courbe de la Figure 7.5 représente l'évolution du courant de fuite que nous avons mesuré dans la cellule pour une plage de tensions allant de $-2V$ à $2V$ sur une surface de silice de $42nm$ et dans une solution de KCl à $1mM$. Pour rappel, dans notre convention le générateur est toujours connecté dans le sens positif à l'électrolyte. En d'autres termes, une polarisation négative appliquée au niveau du générateur va correspondre à une polarisation positive appliquée sur le silicium.

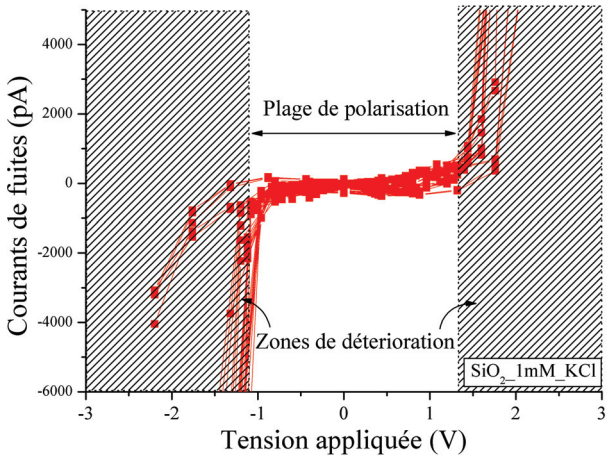


FIGURE 7.5 – Caractéristiques $I = f(V)$ d'une couche de silice SiO_2 de $42nm$. Cette courbe montre la gamme idéale de polarisation ou les courants de fuite sont négligeables (zone linéaire). Au-delà de tensions seuils ($-1V$ et $+1V$), on peut constater une augmentation non négligeable des courants de fuite.

On remarquera ici que la résistance de transfert qui est associée au coefficient directeur de la courbe $I = f(V)$ laisse clairement apparaitre deux zones caractéristiques :

- Zone de polarisation : Il apparait une gamme de tension pour laquelle les courants de fuite sont faibles et varient de manière linéaire. C'est la plage de polarisation ΔV_g qu'il sera possible d'appliquer au niveau de l'interface. Nous verrons dans la Section 7.3.1 que la caractérisation des transistors fluidiques par courants d'écoulement nécessite de limiter au maximum le niveau des courants de fuite. Pour cela, nous avons fixé cette plage de polarisation pour des courants de fuite maximums de $\pm 500 pA.cm^{-2}$.
- Zone de dégradation de l'interface : Au-delà d'un certain seuil de tension correspondant aux potentiels d'oxydoréduction de l'eau[1][7], les courants de fuite mesurés ne varient plus linéairement et augmentent rapide-

ment à des valeurs bien supérieures aux niveaux des courants d'écoulement ($> 1nA.cm^{-2}$). Plécis et col.[1] ont montré que plusieurs balayages successifs en tension tendaient à dégrader la surface, probablement à causes de réactions faradiques trop élevées qui vont progressivement éroder le matériau. En revanche, dans le cas de tensions négatives appliquées, nous avons constaté une amélioration de la plage de polarisation après plusieurs balayages successifs. Nous avons attribué ce comportement à l'oxydation de la surface du silicium par l'intermédiaire des ions OH^- (cf. Chapitre 2 et 3).

Pour résumer, une interface idéale va être caractérisée par une plage de polarisation élevée qui va maximiser l'accumulation de charges $\sigma_{\Delta V}$ tout en conservant des courants de fuite négligeables ($\sim 500pA.cm^{-2}$).

7.1.5 Caractérisations électriques de couches isolantes

Lors de nos travaux de caractérisation électrique, il a été important de déterminer les plages de polarisation optimales pour différentes couches isolantes. Nous nous sommes notamment attardés sur des matériaux comme l'alumine (Al_2O_3) et l'oxyde de titane (TiO_2) qui possèdent des permittivités relatives élevées (particulièrement le TiO_2 avec un ε_r proche de 90). De plus, comme nous l'avions introduit dans le Chapitre 6, les techniques de type ALD qui ont été utilisées pour déposer ces couches diélectriques semblent adaptées pour recouvrir de manière homogène des pores à hauts rapports d'aspect[8].

Nous avons reporté dans le Tableau 7.2, les plages de polarisation correspondant à des courants de fuite n'excédant pas $\pm 250pA.cm^{-2}$ (noté V_{min} et V_{max}) pour les couches diélectriques étudiées. Cette plage de tension permet de définir une conductivité de transfert σ_t qui va être associée à chaque matériau. De plus, en tenant compte des capacités C_{ins} mesurées expérimentalement, nous pouvons en déduire la densité de charge maximale $\sigma_{\Delta V}$ qu'il va être possible de déplacer dans le liquide.

	V_{min}/V_{max} (V)	σ_t(S/m^2)	C (mF.m^{-2})	$\sigma_{\Delta V}$(mC.m^{-2})
SiO_2 (42nm)	-1V/+1,5V	$2{,}00\times10^{-6}$	0,82	2
Si_3N_4 (100nm)	-1,2V/+0,7V	$2{,}6\times10^{-6}$	0,66	1,25
Al_20_3 (25nm)	-1,5V/+3V	$1{,}10\times10^{-6}$	3,5	15,7
TiO_2 (25nm)	+0,29/+0,3	500×10^{-6}	33	0,33

TABLEAU 7.2 – Résultats de caractérisations électriques qui ont été réalisées pour différentes couches isolantes.

Les plages de polarisation présentées sur le Tableau 7.2 sont estimées après

peu de temps passé dans la solution de KCl et peuvent varier dans le cas d'un contact prolongé avec le liquide (dégradation de la couche isolante).

Bilan

Les résultats que nous avons obtenus montrent clairement que la couche d'alumine possède de meilleures propriétés isolantes en milieu liquide que les autres matériaux. En effet, la quantité non négligeable de charges $\sigma_{\Delta V}$ qu'il est possible de déplacer avec une faible présence de courants de fuite, en font un matériau de premier choix dans l'étude de la modulation du potentiel ζ. De plus, nous avons observé que la couche d'alumine se dégrade plus lentement que la couche de silice au cour du temps. Il est important de noter ici que nos résultats sont confortés par les récents travaux de Jiang et Stein[2][9] qui utilisent des interfaces SOE à couche d'alumine pour moduler la conductance dans leur nano-canaux.

Cette étude loin d'être exhaustive est exclusivement valable sur les couches diélectriques que nous avons étudiées. En effet, il existe plusieurs voies de dépôt de ces matériaux qui peuvent offrir de bien meilleures caractéristiques que celles qui sont présentées dans cette section. Nous envisageons rapidement de caractériser des couches de nitrure denses déposées par techniques LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*).

7.1.6 Comportement théorique du potentiel ζ sous polarisation

Nous connaissons à présent la charge maximale $\sigma_{\Delta V}$ que nous pouvons déplacer dans le liquide pour les différents matériaux utilisés comme couche isolante. On va maintenant pouvoir se demander qu'elle proportion de ces charges va s'accumuler dans la couche diffuse afin de conduire à une modulation efficace du potentiel ζ ?

Influence de la répartition des ions à la paroi

Pour cela, il est nécessaire de tenir compte des réactions chimiques qui peuvent se produire à la surface sous l'effet de la polarisation. Ce phénomène décrit dans la littérature sous l'appellation de régulation de charges[9], ou encore "d'effet tampon"[3], stipule que toute surface réactive absorbe une partie de la charge déplacée du fait d'un changement de la concentration locale des ions. Ce concept permet notamment d'expliquer le principe dual des transistors passifs de type Is-FET utilisés pour les mesures de pH par exemple. A travers l'utilisation du modèle SBM décrit dans le Chapitre 6, nous allons pouvoir implémenter dans l'équation de Grahame l'évolution de la charge de surface σ_0 qui est induite par un changement de la répartition des ions sous l'effet du potentiel. Cela permet de tenir compte ici du phénomène de régulation de charge.

Pour illustrer la complexité du problème, nous avons représenté de manière schématique sur la Figure 7.6 les conséquences sur la répartition des charges et

des potentiels d'une variation de polarisation ΔV_g appliquée au niveau d'une interface SOE d'alumine.

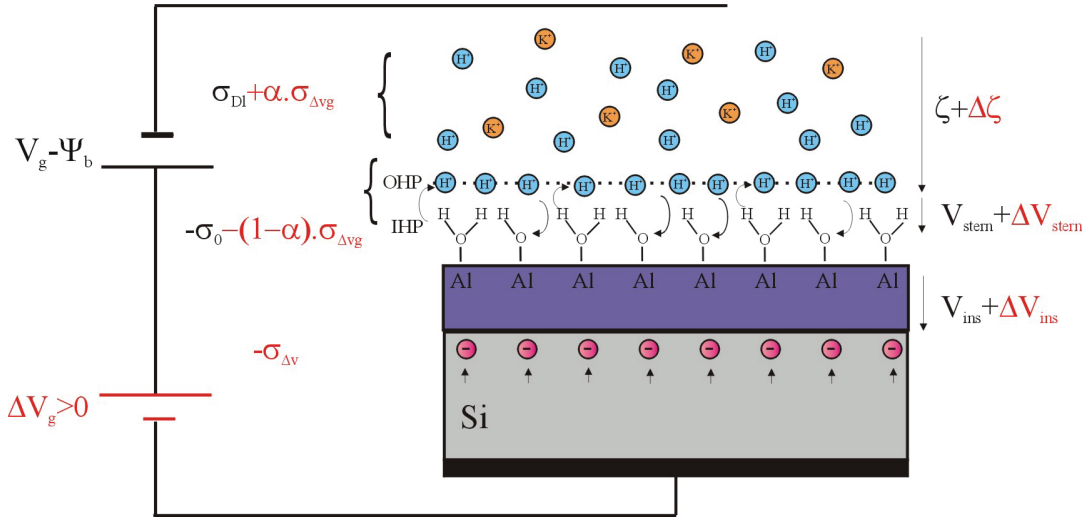


FIGURE 7.6 – Représentation schématique de la répartition des charges et des potentiels d'une interface SOE d'alumine soumise à une variation de polarisation ΔV_g.

Sur cette figure, le terme α symbolise la fraction de la charge $\sigma_{\Delta V}$ qui va être déplacée dans la couche diffuse. Dans le cas idéalisé ou un matériau serait composé d'une dernière couche atomique chimiquement inerte, c'est-à-dire qui comporte une densité de sites Γ^0 proche de 0, le terme α tendrait vers 1 et l'effet de ΔV_g serait maximal. En revanche, dans le cas d'une surface réelle, la densité de sites réactifs Γ^0 n'est jamais nulle et une partie de la charge va avoir tendance à être "adsorbée" par effet tampon. Par conséquent, l'effet de ΔV_g est minimisé et α est toujours inférieur à 1.

Résultats de simulations

La modulation théorique du potentiel ζ avec le potentiel appliqué a nécessité de passer par une résolution numérique de l'équation de Grahame sous le logiciel Matlab®. Pour cela, nous avons intégré la charge $\sigma_{\Delta V}$ au même code utilisé dans le Chapitre 6 qui nous a permis déterminer la variation théorique du potentiel ζ en fonction du pH de l'électrolyte (le code est détaillé dans l'Annexe B).

Nous avons représenté sur la Figure 7.7, l'évolution théorique du potentiel ζ en fonction du pH d'une interface SOE à couche isolante de silice ($\Gamma_0 \sim 8 \times 10^{18}\, m^{-2}$). Dans cet exemple, nous pouvons constater que la plage de tensions appliquée ΔV_g de $2,5V$ ($\sigma_{\Delta V}$ de l'ordre de $\sim 2mC.m^{-2}$) devrait conduire à une modulation maximale $\Delta\zeta$ de l'ordre de $\sim 10mV$ proche du point isoélectrique (correspondant à un pH de 4). Sans entrer dans les détails, nous soulignerons le

fait que la modulation du potentiel ζ va également dépendre de la concentration en sels présente dans la solution. En effet, il est aisé de montrer via l'équation de Grahame que la variation $\Delta\zeta$ sera légèrement supérieure dans une solution moins concentrée ($\sim 15mV$ à $pH = 4$ dans du KCl à $0,1mM$).

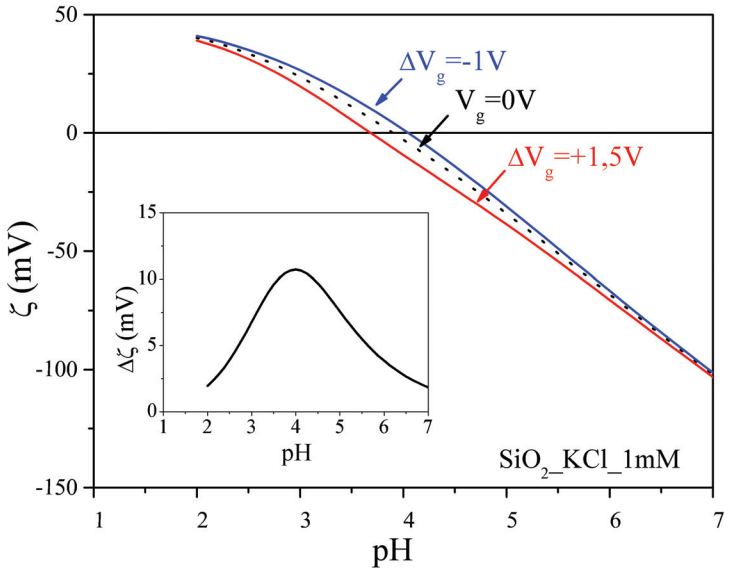


FIGURE 7.7 – Evolution théorique du potentiel ζ d'une interface de silice en fonction du pH d'une solution de KCl à $1mM$ et pour une variation de potentiel ΔV_g de $2,5V$ ($\Gamma_0 \sim 8 \times 10^{18}\, m^{-2}$).

Concernant la surface d'alumine, nous n'avions pas réussi à ajuster dans le Chapitre 6 les courbes expérimentales issues des mesures du potentiel ζ en fonction du pH avec le modèle de description théorique SBM à $1 - pK$. Nous ne connaissons donc pas à ce stade la densité de sites réactifs Γ^0 de la surface d'alumine. Cependant, en tenant compte des densités de sites utilisées dans l'article de Jiang et Stein[2] de l'ordre de $5 \times 10^{17} m^{-2}$ couplées à un déplacement de charges $\sigma_{\Delta V}$ de l'ordre de $15mC.cm^{-2}$(cf. Section 7.1.4), nous devrions observer des variations du potentiel ζ de l'ordre de $\sim 50mV$ dans une solution de KCl à $1mM$ et à $pH = 6$.

7.2 Développement d'un transistor fluidique à interface SOE

L'étude du comportement du potentiel ζ sous polarisation des interfaces SOE représente une grande partie du travail réalisé durant cette thèse. Le transistor fluidique que nous présentons dans cette partie a été fabriqué et caractérisé pour garantir une mesure optimale d'une éventuelle modulation du potentiel ζ.

7.2.1 Technologie de fabrication des transistors

Nous avons introduit dans le Chapitre 5 le concept de transistor fluidique dont la terminologie est empruntée des traditionnels transistors MOS-FET utilisés en électronique. Pour rappel, un transistor peut être dissocié en deux parties distinctes qui vont être définies de la manière suivante dans un transistor fluidique :

- Le circuit principal associé aux électrodes de source et de drain, va servir à caractériser le potentiel ζ de l'interface polarisable via des techniques de mesures indirectes (électroosmose, courant d'écoulement, mesure de conductance).
- Le circuit de polarisation associé à l'électrode de grille, va permettre d'appliquer un potentiel électrique au niveau de l'interface polarisable afin de déplacer une quantité de charges $\sigma_{\Delta V}$ dans la couche diffuse.

Architecture des transistors

Le procédé de fabrication des transistors que nous avons développé dans le cadre de cette thèse, s'inspire fortement des micro-canaux à interface SOE qui ont été détaillés dans le Chapitre 6. A savoir, l'emploi d'un film intermédiaire adhésif de Kapton® qui va permettre d'assembler les faces supérieures et inférieures du micro-canal.

Pour la face inférieure, nous venons coller un substrat de silicium recouvert de la couche isolante qui constitue la couche active à polariser. Pour la face supérieure, nous avons choisi d'intégrer un substrat de Pyrex® perforé de trous (société SCHOTT®). Ces trous espacés de $2,5cm$ sont utilisés comme entrées et sorties fluidiques, après alignement du Pyrex® avec le micro-canal défini dans le film de Kapton®.

Préalablement à l'assemblage du micro-canal, nous venons déposer sur des zones non masquées de la face interne du substrat de Pyrex®, une couche de $25nm$ de chrome suivie d'une couche de $75nm$ de platine à l'aide d'un appareil d'évaporation métallique par faisceau d'électron (EVA 300®). Les masques

métalliques qui ont été spécifiquement conçus pour nos transistors, permettent de définir 3 électrodes sur des zones précises de la face interne du substrat de Pyrex®. Comme il est montré sur la Figure 7.8, deux d'entres elles sont déposées au niveau de l'entrée et de la sortie fluidiques (notées Pt1 et Pt2) et la troisième est déposée perpendiculairement à l'alignement du micro-canal à une distance médiane des deux premières (noté Pt3).

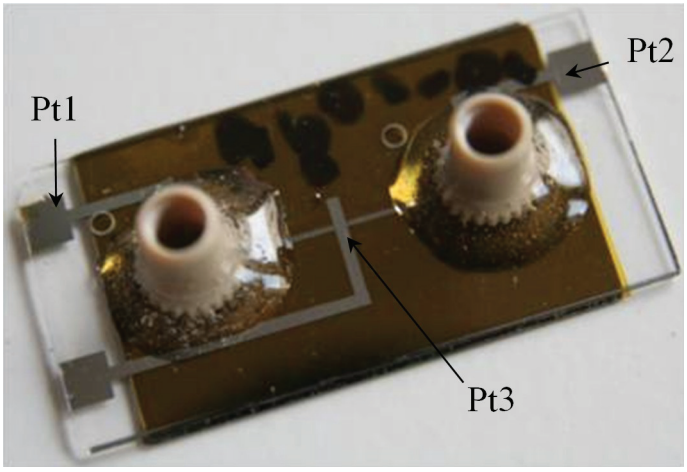


FIGURE 7.8 – Photographie du transistor fluidique à interface SOE.

7.2.2 Description du système de caractérisation externe

Pour la caractérisation du potentiel ζ de nos transistors fluidiques, nous venons utiliser l'instrumentation qui a été détaillée dans la Section 6.1.1. Toutefois, qu'il va être nécessaire d'ajouter un second pico-ampèremètre dans le circuit de grille pour polariser la couche active et mesurer les courants de fuite associés (le pico-ampèremètre 6487® possède une fonction générateur de tension).

Tout d'abord, les électrodes latérales Pt1 et Pt2 sont reliées au premier pico-ampèremètre noté pA1 et sont utilisées pour mesurer le courant d'écoulement I_e (voir Figure 7.9). Ces électrodes intégrées jouent le même rôle que les électrodes externes de platine que nous avions utilisées dans le Chapitre 6.

Ensuite, l'électrode centrale Pt 3 est utilisée comme contre électrode dans le circuit de polarisation. Elle est reliée à la grille du transistor (i.e. le silicium) par l'intermédiaire du second pico-ampèremètre noté pA2. Le générateur est utilisé pour appliquer une tension V_g au niveau de la surface active tandis que le pico-ampèremètre pA2 mesure les courants de fuite I_f.

A la différence des transistors fluidiques présentés dans la littérature qui utilisent une électrode commune entre le circuit de mesure du potentiel ζ et le

circuit de grille[9][4], notre configuration à contre électrode centrale va sensiblement limiter la superposition des courants de fuite I_f aux courants d'écoulement I_e récupérés dans le pico-ampèremètre pA1.

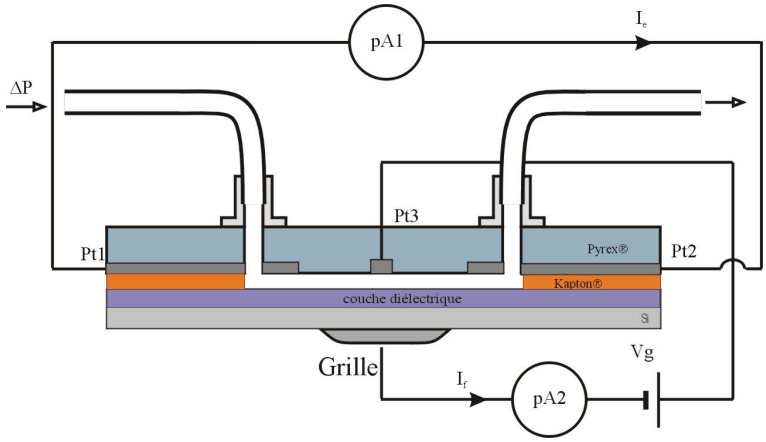


FIGURE 7.9 – Représentation schématique d'une vue en coupe du dispositif de modulation du potentiel zêta avec les branchements externes associés.

7.2.3 Validation du circuit de mesure de courants d'écoulement

Les parois du dispositif sont composées de trois matériaux différents dont seule la base va constituer la surface active du transistor (i.e. la couche diélectrique). Pour illustrer la réactivité de nos transistors vis à vis du potentiel ζ de la surface active étudiée, nous avons effectué une mesure de courant d'écoulement sur deux dispositifs composés respectivement d'une couche de silice et d'une couche d'alumine (voir Figure 7.10). Sur le premier transistor à couche active de silice, nous avons mesuré un potentiel ζ^* de $-50mV$ dans une solution de KCl à $0,1mM$ et pH de 6. Sur le second transistor à couche active d'alumine, nous avons mesuré un potentiel ζ^* de $-2mV$ dans cette même solution.

Ces résultats sont relativement cohérents avec les données expérimentales dont nous disposons sur ces deux types de matériaux. En effet, pour ce type de solution, le potentiel ζ de la silice est proche de $-70mV$ tandis que celui de l'alumine est légèrement positif (cf. Chapitre 6). Cette étude reste cependant qualitative car nous ne tenons pas compte ici du potentiel ζ absolu la surface de Pyrex® (face supérieure du micro-canal).

Sensibilité du transistor

A partir de la définition du potentiel ζ^* détaillée dans la Section 6.3.5, nous pouvons relier le courant d'écoulement mesuré I_e au potentiel ζ absolu de chaque

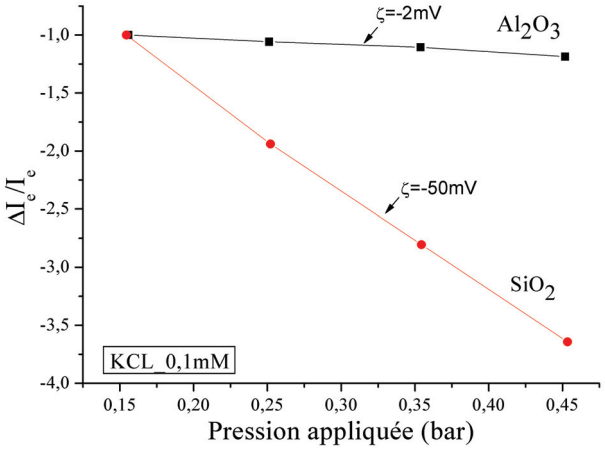


FIGURE 7.10 – Mesure de la variation relative du courant d'écoulement sur deux transistors dont la surface active est composée de matériaux diélectriques différents.

surface de matériau présente à la paroi du transistor. Soit ici :

$$I_e = \left(\frac{l}{2(l+e)} \zeta_{SOE} + \frac{l}{2(l+e)} \zeta_p + \frac{e}{(l+e)} \zeta_K \right) \frac{\varepsilon_0 \, \varepsilon_r \, S \, \Delta P}{\eta \, L}, \tag{7.5}$$

où ζ_{SOE}, ζ_p et ζ_K sont respectivement les potentiels ζ absolus de la surface active, du Pyrex® et du film de Kapton®. Pour rappel, l, L et e sont respectivement la largeur, la longueur et la hauteur du canal (correspondant à l'épaisseur du film de Kapton® pour la valeur de e). A partir de cette définition, nous pouvons estimer la plus petite variation absolue $\Delta\zeta_{SOE}$ qu'il va être possible de mesurer via le banc de mesure :

$$\Delta\zeta_{SOE} = \frac{2(l+e)\eta \, L \, \Delta I_e}{\varepsilon_0 \, \varepsilon_r \, l^2 \, e \, \Delta P}. \tag{7.6}$$

Ici, ΔI_e représente la précision sur la mesure du courant d'écoulement. Pour des niveaux de courants d'écoulement de l'ordre de $100pA$, nous utilisons un calibre du pico-ampèremètre de résolution de $1pA$. Sur de nombreuses expériences réalisées, nous avons constaté une dispersion statistique maximale des courants d'écoulement située autour de $10pA$ dans nos gammes de pressions. Ces perturbations peuvent provenir de l'instabilité des appareils de mesures ou encore du bruit électromagnétique environnant. A partir de ces considérations et pour une plage de pression ΔP typique de $0,5bar$, un calcul issu de l'équation (7.6) montre que nous serions capables de détecter une variation du potentiel ζ de la couche active de l'ordre de $1mV$.

7.2.4 Validation du circuit de polarisation de la couche active

Dans la Section 7.1.2, nous avons caractérisé électriquement différentes couches isolantes via une cellule électrochimique qui garantit l'application optimale du potentiel ΔV_g au niveau de l'interface SOE. Dans le transistor fluidique cependant, il est important de tenir compte de la résistance du micro-canal noté R_c, ainsi que des chutes de potentiel au niveau des électrodes intégrées qui peuvent devenir non négligeables au vue de leur faible surface de contact (de l'ordre de $\sim 0,5mm^2$).

Pour bien comprendre, nous avons représenté sur la Figure 7.11 le schéma électrique complet du transistor polarisé. Lorsque la résistance R_c n'est plus négligeable, l'interface SOE peut se modéliser électriquement de manière similaire à une ligne de transmission de type RC[1].

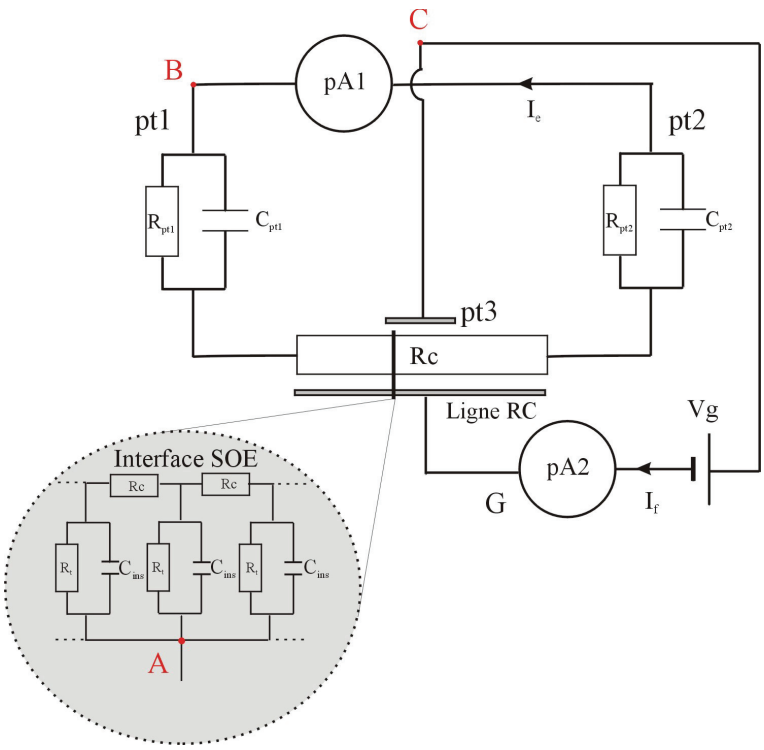


FIGURE 7.11 – Schéma électrique équivalent du transistor fluidique complet.

Mesures en régime permanent

En régime permanent, les capacités associées aux différentes jonctions sont chargées et le circuit présenté sur la Figure 7.11 peut se résumer à un système de résistances. Pour vérifier que le potentiel V_g soit exclusivement appliqué au

niveau de l'interface SOE, nous venons mesurer à partir d'un voltmètre à haute impédance (électromètre Keithley® 6417) la chute de potentiel en deux points spécifiques du circuit :

- V_{AC} : Ce potentiel est associé à un point de contact pris entre le substrat de silicium et la contre électrode de platine Pt3. Il permet de vérifier tout mauvais contact électrique qui pourrait se produire entre le silicium et le circuit de polarisation.
- V_{BC} : Ce potentiel est associé à un point de contact pris entre l'électrode de platine latérale Pt1 (applicable à Pt2) et la contre électrode Pt3. Il permet de vérifier qu'une partie de la polarisation n'est pas perdue au niveau des jonctions platine/électrolyte ainsi que dans le micro-canal.

Expérimentalement, il est possible de montrer que lorsque le rapport V_{AC}/V_g tend vers 1 et le rapport V_{BC}/V_g tend vers 0, la polarisation est exclusivement appliquée au niveau de la surface active. Nous avons reporté sur la Figure 7.12, des mesures de chutes de potentiel réalisées à partir d'un transistor fluidique composé d'une surface active en alumine et remplie d'une solution de KCl à $1mM$. Pour une polarisation V_g appliquée entre $-1,5V$ et $-0,5V$, le coefficient directeur de la courbe du rapport V_{AC}/V_g a été calculé autour de $0,98$ et le coefficient directeur de la courbe du rapport V_{BC}/V_g a été calculé autour de $0,02$. Ces mesures confirment ici que la majorité du potentiel V_g est bien appliqué au niveau de l'interface SOE.

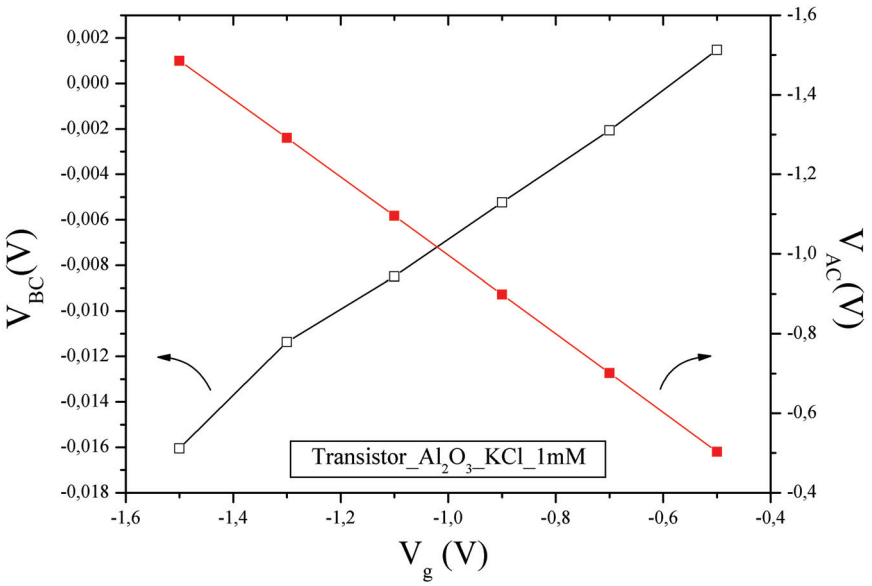


FIGURE 7.12 – Estimation des rapports de chute de potentiels en différents point de contact du circuit global.

Mesures en régime transitoire

En parallèle, nous estimons systématiquement la charge déplacée $\sigma_{\Delta V}$ en régime transitoire par intégration des courants capacitifs sur le circuit de grille (cf. Section 7.1.2). Pour une plage de tension appliquée entre $-1,5V$ et $-0,5V$ sur le transistor en alumine, nous avons mesuré une charge déplacée de $\sim 7,2 \times 10^4 pC$. Cette valeur ramenée au niveau de la surface active permet de remonter à une capacité mesurée de $\sim 4mF.m^{-2}$ qui correspond à l'ordre de grandeur de la capacité théorique de l'alumine (calculée à $3,5mF.m^{-2}$).

De plus, la mesure de la chute de potentiel V_{BC} en régime transitoire donne un ordre de grandeur des capacités parasites des électrodes de platine. Expérimentalement, nous avons mesuré une accumulation de charges au niveau de ces électrodes autour de $0,048pC$ pour $1V$ appliquée. Ce résultat souligne ici que les phénomènes capacitifs associés aux électrodes de platine peuvent être négligés. Il faut noter que ces mesures ont été répétées et validées pour des pressions appliquées non nulles, afin de se ramener à des conditions opératoires similaires de la mesure de courants d'écoulement dans le transistor en fonctionnement.

7.3 Mesures expérimentales du comportement du potentiel ζ sous polarisation

7.3.1 Mesures de courants d'écoulement sous polarisation des transistors

Dans le cadre de cette thèse, nous avons focalisé nos travaux sur des transistors principalement composés de surfaces actives de silice et d'alumine.

Principe de la mesure

Le principe d'une mesure de modulation du potentiel ζ^* de nos transistors fluidiques, consiste à enregistrer des courbes de courants d'écoulement sous différentes tensions de grilles appliquées. Deux cas précis peuvent alors se présenter :

- Cas d'une interface idéale : Nous considérons qu'une interface est idéale lorsque l'application de deux potentiels V_{g1} et V_{g2} sur la grille, n'entrainera pas la présence de courants de fuite I_f mesurable. L'accumulation de charge dans la couche diffuse se traduit expérimentalement par un changement de la pente $I_e = f(P)$ due à une modulation notable du potentiel d'une valeur ζ_1^* à une valeur ζ_2^* (voir Figure 7.13.a).
- Cas d'une interface réelle : Une interface réelle est caractérisée par la présence de courants de fuite faibles mais non nuls à travers la couche active. Malgré l'architecture spécifique à contre électrode centrale du dispositif qui permet de dissocier au maximum le courant I_e et le courant I_f (cf. Section 7.2.1), une fraction du courant de fuite est toujours récupérée dans le circuit d'écoulement (via le pico-ampèremètre pA1). Cela va entrainer un décalage des courbes de mesure de courant d'écoulement pour deux tensions appliquées V_{g1} et V_{g2} (voir Figure 7.13.b). Cependant, si les courants de fuite ne varient clairement pas avec la pression, il est possible de remonter à la variation du potentiel ζ^*.

Mode opératoire

Dans nos protocoles de caractérisation, nous enregistrons le courant d'écoulement sous polarisation de la grille après quelques dizaines de secondes afin de s'affranchir du courant capacitif de charge de l'interface SOE.

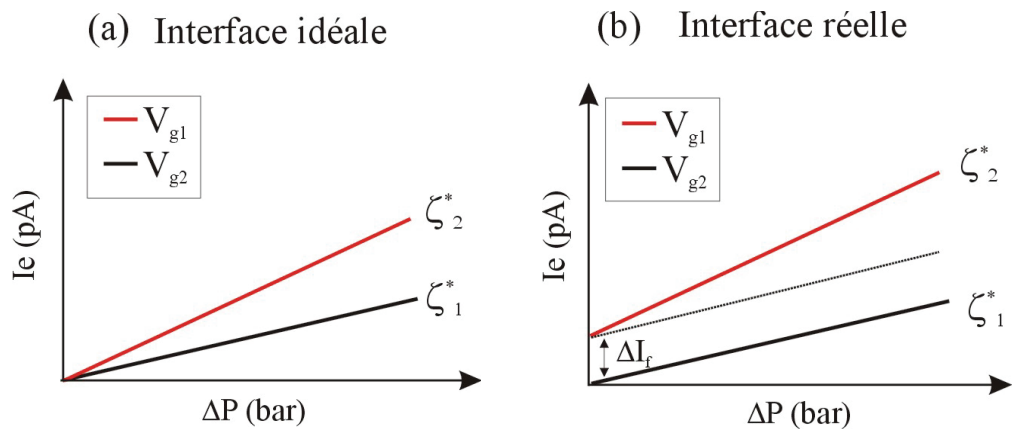


FIGURE 7.13 – Représentation schématique d'une expérience de courant d'écoulement réalisé dans un transistor fluidique, avec et sans polarisation appliquée sur la grille. (a) Dans le cas d'une interface idéale avec absence de courants de fuite. (b) Dans le cas d'une interface réelle avec présence de courants de fuite.

En revanche, les plages de polarisation que nous avons imposées lors de la caractérisation des interfaces SOE sur pleine surface, garantissent des niveaux de courants de fuite de l'ordre de $\sim 50pA$ dans les transistors (surface active proche de $\sim 15mm^2$). De plus, afin d'éviter tout artefact hydrodynamique dû à des variations trop brutales de la pression appliquée par le régulateur automatique, les courbes de courants d'écoulement sous polarisation ont été effectuées via un régulateur manuel sur des faibles plages de pression (typiquement $0,02bar$).

Résultats

Nous avons reporté sur la Figure 7.14, des mesures de courants d'écoulement réalisées dans un transistor en alumine rempli par une solution de KCl à $1mM$, pour différentes tensions de grille. Sur la courbe du haut, nous pouvons voir qu'une différence de potentiel ΔV_g de $2V$ entre deux mesures des courants d'écoulement ne conduit à aucune modification significative du potentiel ζ^* (i.e. pas de changement de pente). A ces plages de tensions, la couche en alumine garantit une bonne isolation avec des courants de fuite mesurés inférieurs à $50pA$ dans le pico-ampèremètre pA2, qui ne sont quasiment pas récupérés dans le pico-ampèremètre pA1 (cas de l'interface idéale sur la Figure 7.13.a). Cela confirme ici l'avantage d'utiliser une contre électrode indépendante pour limiter la présence des courants de fuite dans la mesure des courants d'écoulement.

Sur la courbe du bas de la Figure 7.14, nous avons appliqué une variation de potentiel maximale ΔV_g de $4,5V$ sur ce même transistor. Nous pouvons également voir ici qu'aucune modification significative de la pente n'est observable. En revanche, à ces tensions plus élevées, la couche en alumine commence à perdre ses qualités isolantes et une fraction des courants de fuite de l'ordre de $\sim 30pA$ est

récupérée dans le pico-ampèremètre pA1 (cas de l'interface réelle sur la Figure 7.13.b).

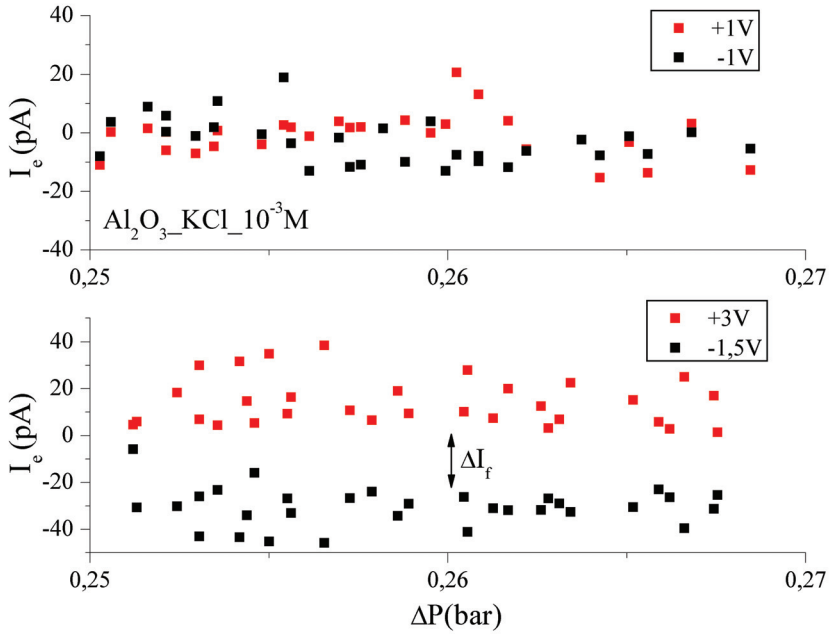


FIGURE 7.14 – Mesure de courants d'écoulement en fonction de la pression pour différentes polarisations appliquées sur la grille du transistor.

Sur les nombreuses expériences réalisées durant cette thèse, nous n'avons jamais explicitement mesuré de variation significative de la pente des courants d'écoulement quelle que soit l'interface utilisée sous polarisation (silice et alumine). Ceci, malgré l'utilisation de faibles concentrations en sels et pour des pH proches du point isoélectrique qui auraient théoriquement dues conduire à des variations significatives du potentiel ζ (cf. Section 7.1.6).

A titre d'exemple, une différence de potentiel ΔV_g appliquée de $2,5V$ sur une couche actives de silice permet de déplacer une quantité de charges $\sigma_{\Delta V}$ de l'ordre de $\sim 2mC.m^{-2}$ (cf. Tableau 7.2 de la Section 7.1.5). Dans une solution de KCl de $1mM$, nous devrions être capables d'obtenir une modulation du potentiel ζ supérieure à $10mV$ d'après les résultats de modélisation détaillés dans la Section 7.1.6 (cf. Figure 7.7). Cela correspond encore à une variation du potentiel ζ^* de l'ordre de $5mV$ qui devrait être suffisamment élevée pour être détectée via notre banc de caractérisation par courants d'écoulement.

7.3.2 Confrontation avec les mesures réalisées par AFM à sonde colloïdale

Afin de confirmer les résultats obtenus par courants d'écoulement, nous avons en parallèle caractérisé sous polarisation les interfaces d'alumine et de silice à l'aide d'un AFM à sonde colloïdale. Ces mesures ont été réalisées sous l'expertise de chercheurs du laboratoire du LPMCN qui collaboraient sur le projet SYNODOS. Pour rappel, cette technique peut être utilisée pour mesurer les interactions électrostatiques entre les couches diffuses contre-ioniques d'une sonde accrochée à un levier (bille de borosilicate) et la surface à étudier (interface SOE dans notre cas). Le lecteur pourra se reporter à la Section 5.3.3 et aux références[10][11] pour plus de détails sur la technique de caractérisation par AFM à sonde colloïdale.

Mode opératoire

La mesure des interactions électrostatiques entre deux couches diffuses est réalisée au niveau d'une goutte de liquide préalablement déposée sur la surface que l'on désire caractériser. Afin de ne pas perturber le déplacement vertical du levier sur laquelle est accrochée la sonde colloïdale, nous avons choisi d'utiliser une contre électrode de Platine-Iridium (dans un rapport 60%-40%) de $\sim 250\mu m$ de diamètre pour fermer le circuit de polarisation (voir Figure 7.15).

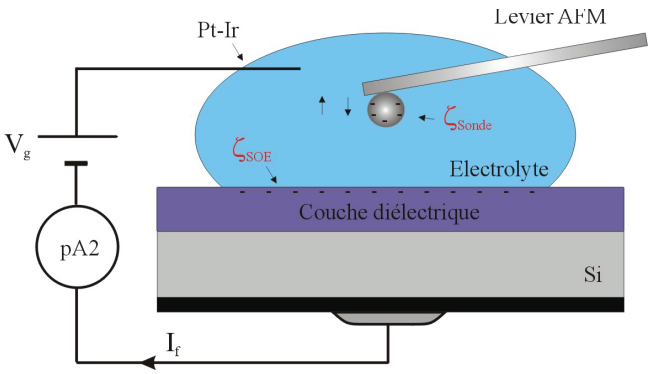


FIGURE 7.15 – Représentation schématique du montage utilisé pour les mesures de modulation du potentiel ζ des interfaces SOE, réalisées par l'intermédiaire d'un AFM à sonde colloïdale.

De plus, l'ajout d'un pico-ampèremètre a été nécessaire dans cette étude pour deux raisons. Tout d'abord, il a permis de vérifier que tout le potentiel V_g était bien appliqué au niveau de l'interface SOE par des mesures de charge en régime transitoire. Ensuite, il a permis de relever les niveaux de courants de fuite associés à un potentiel appliqué V_g, afin d'étudier leur influence sur la mesure de force.

Résultats

Nous avons reporté sur la Figure 7.16, deux mesures de forces de répulsions électrostatiques réalisées entre une sonde colloïdale et une surface de silice pour des tensions appliquées de $-500mV$ et $1,5V$. Dans cette expérience, nous avons travaillé dans une solution de KCl à $0,5mM$ et à un pH de $4,2$ (i.e. proche du point isoélectrique). En utilisant les résultats de modélisation décrits dans la Section 7.1.6, nous devrions dans ces conditions moduler le potentiel ζ de l'ordre de $10mV$, valeur qui serait tout à fait détectable au niveau de l'instrumentation de l'AFM (sensible jusqu'à $\sim 1mV$).

Or, nous pouvons voir sur cette figure que les courbes se superposent parfaitement, ce qui témoigne que le potentiel ζ de la silice est resté inchangé. Ces caractérisations qui ont également été répétées sur une surface d'alumine ont donné les mêmes résultats négatifs. De plus, il est intéressant de noter que les courbes de forces n'ont pas varié malgré la présence de courants de fuite plus élevés (ex : $V_g = 3V$, $I_f \sim 1\mu A.cm^{-2}$ sur la surface de silice). Ces résultats qui sont encore préliminaires, feront l'objet d'une étude plus approfondie dans le futur.

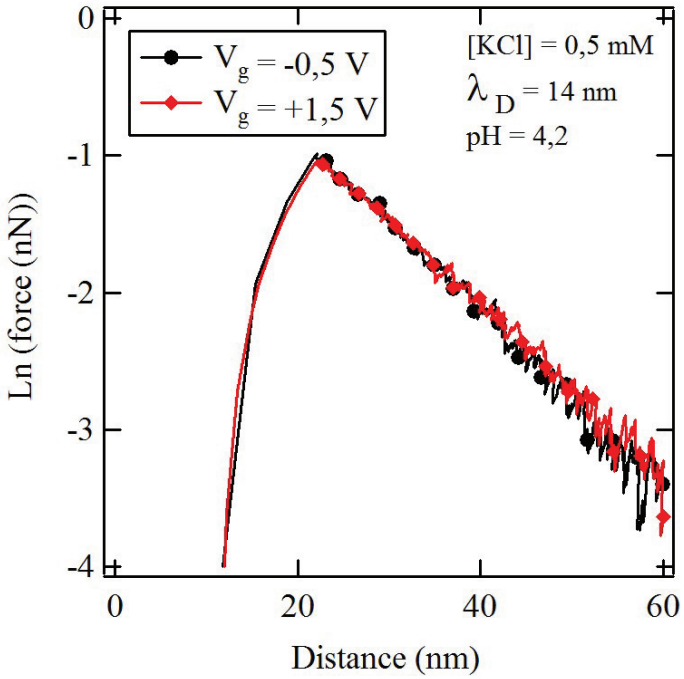


FIGURE 7.16 – Mesure des interactions électrostatiques entre les couches diffuses d'une interface SOE de silice et une bille de borosilicate. Malgré la polarisation de la surface à $-500mV$, puis à $1,5V$, aucune modification des courbes de forces n'a été observée (i.e. pas de modulation du potentiel ζ).

7.3.3 Discussion et interprétation des résultats

Sur l'ensemble des mesures sous polarisation qui ont été réalisées durant cette thèse, nous n'avons jamais observé de variations significatives du potentiel ζ quelle que soit le type de surface utilisée. Ces résultats inattendus nous ont alors conduits à proposer une interprétation sur le devenir des charges ioniques accumulées au niveau des interfaces SOE polarisées.

Adsorption des charges ioniques à la paroi

Nous savons par les mesures de courants capacitifs, qu'une quantité non négligeable de charges ioniques $\sigma_{\Delta V}$ est bien déplacée dans le liquide (cf. Section 7.1.5). Nous savons également que la réactivité chimique des couches diélectriques est responsable de l'adsorption d'une partie de ces charges par "effet tampon" (cf. Section 7.1.6). Toutefois, nos résultats de modélisations qui ont tenu compte de ce paramètre, ont montré qu'une fraction non négligeable de la charge $\sigma_{\Delta V}$ devrait se trouver dans la couche diffuse mobile, avec pour conséquence de moduler le potentiel ζ.

Une piste plausible qui est actuellement envisagée, considère que ces charges s'adsorberaient au niveau de la surface par l'intermédiaire de "pièges à ions" (voir Figure 7.17). Ce phénomène qui s'inspire des "pièges à électrons" que l'on peut rencontrer au niveau des jonctions silicium/diélectrique[5], est introduit depuis quelques années pour expliquer certains résultats d'expériences d'électromouillage[12][13].

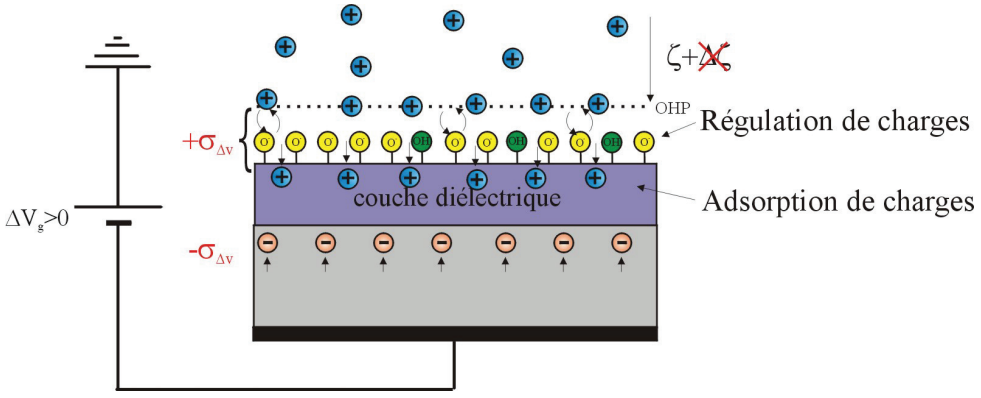


FIGURE 7.17 – Représentation schématique d'une interface SOE soumise à une variation de polarisation ΔV_g avec adsorption à la paroi de la totalité des charges ioniques déplacées. Dans ce modèle de répartition des charges, aucune modulation du potentiel ζ ne sera induite sous l'effet du potentiel.

Positionnement vis-à-vis des autres techniques

Cette interprétation sur l'adsorption quasi-totale de la charge $\sigma_{\Delta V}$, nécessite d'être prise avec beaucoup de précaution car elle n'est pas en accord avec certains travaux présentés dans la littérature. Certaines remarques peuvent toutefois opter en faveur des résultats que nous proposons de mettre en avant dans cette thèse.

Par exemple, les techniques de mesure de conductance dans les nano-canaux qui semblent être sensibles à la conduction des ions présents à la paroi (cf. article de Lyklema parue en 2001[14]), pourraient permettre d'accéder à ces charges ioniques adsorbées dans les "pièges" sous l'effet de la polarisation. C'est typiquement le cas des travaux de Jiang et Stein[9] qui ont mis en avant en 2011 une modulation de la conductance au sein d'un nano-canal en alumine, dans des conditions expérimentales similaires à celles utilisés dans ce chapitre.

Par ailleurs, les techniques de caractérisation sous flux électro-osmotique qui sont très utilisées dans ce genre d'étude, ont majoritairement mis en avant des effets de la modulation du potentiel ζ, en appliquant des champs électriques radiaux 20 fois supérieurs à ceux que nous avons appliqués au niveau de nos interfaces SOE (typiquement de l'ordre de $0,1 V.nm^{-1}$). Nous pouvons toutefois nous interroger ici sur le rôle des courants de fuite dans ces travaux qui ne sont pas toujours bien pris en consideration... En effet, comme il a été souligné dans le manuscrit de thèse d'Adrien Plecis[1] et dans l'article de Oh et col.[7], la présence de courants de fuite à travers la couche isolante peut induire des champs électriques parasites le long des micro- et nano-canaux. Le champ électrique transverse va ainsi être modifié, ce qui peut entrainer un changement de la vitesse électro-osmotique du fluide (cf. Section 5.3.2). Au niveau des interprétations de mesures, cela peut conduire à surestimer la modulation du potentiel ζ indépendamment du contrôle électrostatique.

Validité du modèle SBM ?

Tout au long de cette étude, nous avons cherché à développer un modèle théorique qui puisse décrire l'influence du pH et de la force ionique sur le potentiel ζ d'une surface réactive. Dans le cas d'une surface d'alumine, les ajustements numériques réalisés dans le Chapitre 1 n'ont pas permis de remonter à la densité de groupements réactifs Γ^0. C'est pour cette raison que des mesures complémentaires du potentiel ζ de l'alumine en solution par AFM à sonde colloïdale sont envisagées afin de vérifier la justesse de nos résultats. En revanche, le comportement du potentiel ζ d'une surface de silice en fonction du pH et de la force ionique se décrit correctement par l'emploi du modèle SBM à $2 - pK$. Or, en injectant à ce modèle une accumulation de charge $\sigma_{\Delta V}$ de l'ordre de $2mC.m^{-2}$ due à une variation de polarisation ΔV_g, nous devrions observer une variation du potentiel

ζ de l'ordre de $10mV$ (cf. Section 7.1.6). Nous pouvons alors nous demander si le modèle utilisé est suffisamment complet pour décrire le comportement du potentiel ζ d'une interface SOE polarisée ?

7.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence d'un potentiel extérieur appliqué sur une interface SOE composée de couches diélectrique d'alumine et de silice. Nous avons tout d'abord pu quantifier la charge $\sigma_{\Delta V}$ qu'il est possible de déplacer dans le liquide par des mesures de courant de charge réalisées à partir d'une cellule électrochimique. Cette charge $\sigma_{\Delta V}$ va directement dépendre de la capacité intrinsèque de la couche diélectrique utilisée. Or, $\sigma_{\Delta V}$ est également fonction de la plage de tension appliquée qui doit garantir des niveaux de courant de fuite très faibles (plage fixée pour des courants maximums de $\pm 500 pA.cm^{-2}$). Par exemple, la surface d'alumine qui présente les meilleures caractéristiques est capable de déplacer une quantité conséquente de charges autour de $15 mC.m^{-2}$.

En couplant ces résultats à l'équation générale de Grahame qui décrit le comportement du potentiel ζ en fonction de la densité de charges présente dans la double couche électrique, nous pouvons remonter à une variation théorique $\Delta\zeta$ qui va en partie être affaiblie par la réactivité chimique de la surface ("l'effet tampon"). Pour cela, nous avons affiné la relation de Grahame en tenant compte du modèle SBM dans lequel nous avons introduit les paramètres caractéristiques de chaque surface déterminés dans le Chapitre 6 (Γ^0, pK1, pK2). Les résolutions numériques de l'équation de Grahame ont montré qu'il serait théoriquement possible de moduler le potentiel ζ de l'ordre de $10 mV$ pour la silice.

Nous avons par la suite effectué deux types de mesure qui permettent de remonter expérimentalement à la modulation du potentiel ζ de nos interfaces SOE. La première a consisté à les intégrer dans des dispositifs microfluidiques polarisables pour les caractériser par courant d'écoulements. La seconde a consisté à les caractériser par des mesures directes par AFM à sonde colloïdale. Dans ces deux cas, nous n'avons jamais mis en avant de modulation du potentiel ζ que ce soit sur la surface d'alumine, ou sur la surface de silice.

Les résultats obtenus dans ce chapitre, ouvrent une discussion sur le devenir des charges ioniques accumulées au niveau des interfaces SOE polarisées. Un début d'explication en faveur de nos mesures, serait que ces charges sont en quasi-totalité adsorbées à la paroi du matériau diélectrique. Par conséquent, elles ne sont pas accessibles par les techniques de courants d'écoulement et d'AFM à sonde colloïdale qui sont uniquement sensibles aux charges ioniques présentes dans la couche diffuse. Dans ce cas précis, cela permettrait d'expliquer l'absence de modulation du potentiel ζ que nous avons observée.

Pourtant, certains travaux de la littérature ont réussis à mettre en avant le phénomène de contrôle électrostatique du potentiel ζ au niveau d'interfaces SOE. Pour cela, ils ont utilisé des techniques de caractérisation qui nécessitent d'appliquer des champs électriques transverses (mesure de conductance, mesure du

flux électro-osmotique). Il faut toutefois rester vigilant sur ce type de mesures qui peuvent être soumises à deux sources d'erreur : d'un côté, elles peuvent être sensibles à une fraction de la charge adsorbée à la paroi du matériau diélectrique. D'un autre côté, elles peuvent surestimer une éventuelle modulation du potentiel ζ lorsque les courants de fuite ne sont pas négligeables.

En perspective de ce chapitre, nous envisageons d'étudier le comportement du potentiel ζ d'autres couches diélectriques qui présentent de bonnes propriétés isolantes (nitrure, téflon...). Nous réaliserons également d'autres caractérisations du potentiel ζ d'interfaces SOE via des techniques duales des courants d'écoulement. Plus particulièrement, nous nous focaliserons sur les techniques de potentiels d'écoulement et de mesure du flux électro-osmotique. A terme, il sera intéressant de comparer et discuter l'ensemble des mesures obtenues par ces différentes techniques. Pour finir, nous chercherons à valider le phénomène d'adsorption de charges aux interfaces polarisées. Pour cela, nous nous tournerons vers des techniques de caractérisation comme la spectroscopie d'impédance ou l'électro-mouillage.

Bibliographie

[1] A. Plecis. *Etude et controle de la charge de surface dans les dispositifs micro/Nanofluidiques : Nouveaux outils pour les sciences séparatives*. PhD thesis, Université de Paris-Sud. Faculté des Sciences d'Orsay (Essonne), 2008.

[2] Zhijun Jiang and Derek Stein. Electrofluidic gating of a chemically reactive surface. *Langmuir The Acs Journal Of Surfaces And Colloids*, 26(11) :8161–8173, 2010.

[3] Rogier B. H. Veenhuis, Egbert J. Van Der Wouden, Jan W. Van Nieuwkasteele, Albert Van Den Berg, and Jan C. T. Eijkel. Field-effect based attomole titrations in nanoconfinement. *Lab on a Chip*, 9(24) :3472–3480, 2009.

[4] A. Plecis, J. Tazid, A. Pallandre, P. Martinhon, C. Deslouis, Y. Chen, and A. M. Haghiri-Gosnet. Flow field effect transistors with polarisable interface for eof tunable microfluidic separation devices. *Lab on a Chip*, 10(10) :1245–1253, 2010.

[5] D. J. DiMaria and J. W. Stasiak. Trap creation in silicon dioxide produced by hot electrons. *Journal of Applied Physics*, 65(6) :2342, 1989.

[6] Sven H. Behrens and David G. Grier. The charge of glass and silica surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 115(14) :7, 2001.

[7] Youn-Jin Oh, Danny Bottenus, Cornelius F. Ivory, and Sang M. Han. Impact of leakage current and electrolysis on fet flow control and ph changes in nanofluidic channels. *Lab on a Chip*, 9(11) :1609–1617, 2009.

[8] M. Kemell, M. Ritala, M. Leskela, E. Osseiwusu, J. Carstensen, and H. Foll. Si/al2o3/zno :al capacitor arrays formed in electrochemically etched porous si by atomic layer deposition. *Microelectronic Engineering*, 84(2) :313–318, 2007.

[9] Zhijun Jiang and Derek Stein. Charge regulation in nanopore ionic field-effect transistors. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear and Soft Matter Physics*, 83(3 Pt 1) :031203, 2011.

[10] M.-Charlotte Audry. *Etude par A.F.M à sonde colloïdale de l'adhésion entre surfaces rugueuses en milieu aqueux et de l'amplification du transport électrocinétique par le glissement interfacial*. PhD thesis, Université Claude Bernard, Lyon 1, 2009.

[11] Andrew C. Hillier, Sunghyun Kim, and Allen J. Bard. Measurement of double-layer forces at the electrode/electrolyte interface using the atomic force microscope : Potential and anion dependent interactions. *Journal of Physical Chemistry*, 100(48) :18808–18817, 1996.

[12] D. Y. Kim and A. J. Steckl. Complementary electrowetting devices on plasma-treated fluoropolymer surfaces. *Langmuir The Acs Journal Of Surfaces And Colloids*, 26(16) :9474–9483, 2010.

[13] Anthony Quinn, Rossen Sedev, and John Ralston. Contact angle saturation in electrowetting. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(13) :6268–6275, 2005.

[14] Johannes Lyklema. Surface conduction. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13(21) :5027–5034, 2001.

Conclusions

Le sujet de cette thèse concerne l'étude et le développement de dispositifs micro- et nanofluidiques à interfaces polarisables de type silicium/diélectrique/électrolyte.

Ce vaste champ de recherche ambitieux et en expansion depuis quelques années, présente de nombreux verrous tant sur le plan technologique (fabrication de membranes denses nanostructurées), que sur le plan de la compréhension du comportement des charges déplacées sous polarisation à l'interface solide/liquide (en particulier dans la couche diffuse mobile). Pour ces deux principales raisons, nous avons choisi de traiter le manuscrit en deux parties distinctes.

Partie 1 : Réalisation de membranes polarisables par gravure électrochimique du silicium

Dans le cadre de nos partenariats avec le laboratoire du LTM et l'équipe photonique de l'INL, nous avons été capable de former des réseaux sub-micrométriques de pores avec des densités allant de 1 jusqu'à $8 pores.\mu m^{-2}$ (cf. Chapitre 3). Ces structures, qui sont à ce jour les plus denses rapportées dans le domaine, ont conduit à la publication d'un article dans une revue internationale à comité de lecture en 2011. A partir des réseaux de pores de densités 1 et $2 pores.\mu m^{-2}$, nous avons fabriqué des membranes en silicium caractérisées par des surfaces de $\sim 0,1 mm^2$ pour des profondeurs typiques de $\sim 20 \mu m$. Pour cela, nous avons optimisé des protocoles de gravures profondes de type chimiques (KOH) et plasma (procédé Bosch) afin de libérer le réseau de pores au niveau de la face arrière. Pour finir, nous avons utilisé une dernière étape d'oxydation thermique de la membrane qui nous à permis de réduire le diamètre des pores à des dimensions typiques de $\sim 100 nm$. Les membranes ainsi formées présentent toutes les conditions géométriques requises en termes de sélectivité, de perméabilité et de surface spécifique pour être intégrées dans les futurs systèmes d'analyse complexe de type Laboratoires sur puce.

Cette première partie de thèse à ouvert de nombreuses perspectives sur des travaux futurs. Concernant la gravure électrochimique, nous avons lancé la fa-

brication de moules maîtres en silicium de $300nm$ de périodes au CEA LETI pour la gravure de structures sub-micrométriques avec des densités proches de $10 pores.\mu m^{-2}$. Il faut savoir que la réalisation de ces structures intéresserait des domaines comme la microélectronique (pour les super-capacités), les MEMS (pour les échangeurs thermiques), ou encore l'optique (pour les cristaux photoniques).

En parallèle, il sera important d'optimiser les rendements de fabrication des membranes sub-micrométriques. En effet, durant l'étape de gravure KOH nous avons constaté que les membranes se fracturaient régulièrement. Nous avons accordé cette raison au nombre élevé de pores par unité de surface qui tendaient à la fragiliser mécaniquement. Des pistes qui ont été décrites dans le manuscrit pour contrôler plus précisément l'arrêt de cette gravure seront envisagées dans la suite des travaux (cf. Chapitre 4). Nos ambitions sur du plus long terme seraient d'être capables de fabriquer de manière très reproductible des membranes fonctionnelles sur des surfaces gravées proches de $1cm^2$.

Partie 2 : Caractérisations et modélisations des interfaces polarisables de type silicium/diélectrique/électrolyte.

Dans la seconde partie de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement du potentiel ζ au niveau d'interfaces SOE (*Silicon oxide Electrolyte*) polarisables. Pour cela, nous avons mis en place un banc de caractérisation électrocinétiques modulable, qui a été validé pour la détermination du potentiel ζ de canaux microfluidiques par techniques de courants d'écoulement (cf. Chapitre 6). Afin d'accéder au potentiel ζ des interfaces SOE en fonction du pH, de la force ionique et de la polarisation, nous avons développé des architectures de micro-canaux planaires adaptés à la caractérisation de n'importe quel type de matériau isolant déposé sur un substrat plan (du silicium dans notre cas). Par ailleurs, l'ergonomie de ces dispositifs alliée au banc de mesures électrocinétiques, a conduit à développer un projet connexe dans le cadre de partenariats avec les laboratoires du LPMCN et du LSA. Ces travaux cherchent à mettre en évidence le phénomène d'amplification du flux électroosmotique par glissement des liquides aux parois de surfaces hydrophobes, au travers de mesures du potentiel ζ de monocouches auto-organisées d'OTS (*OctadecylTrichloroSilane*) déposées sur de la silice.

Concernant les mesures réalisées sous polarisation, nous restons très vigilants vis à vis de l'absence de modulation du potentiel ζ observée au niveau des surfaces de silice et d'alumine, qui sont en inéquations avec des travaux présentés dans la littérature. De plus, nos résultats de modélisation montrent que nous devrions observer une modulation maximale de l'ordre de $\sim 10mV$ pour une surface de silice (en condition de pH et de force ionique optimale). Toutefois,

plusieurs arguments favorables optent en faveur de la validation de nos mesures :

- Nous sommes les premiers à adapter de manières complémentaires deux techniques de caractérisation du potentiel ζ qui garantissent d'accéder uniquement aux charges ioniques présentes dans la couche diffuse (cf. Chapitre 5).
- Nous avons porté une attention particulière à utiliser des couches de matériaux isolants qui limitent les niveaux de courants de fuite à des valeurs inférieures à $500 pA.cm^{-2}$, tout en déplaçant une quantité de charges non négligeables ($> 1 mC.m^{-2}$) au niveau de nos interfaces polarisées (cf. Chapitre 7)).

Ces résultats originaux ouvrent des pistes qui vont conduire à des travaux complémentaires au laboratoire. En premier lieu, il va être important d'étendre l'ensemble de nos mesures du potentiel ζ présentées dans ce manuscrit (en fonction du pH, de la force ionique et de la polarisation) à d'autres types de matériaux. Pour cela, il est prévu de donner une part plus importante aux caractérisations directes par AFM à sonde colloïdale, voire à l'utilisation de techniques de caractérisations duales des courants d'écoulement (potentiel d'écoulement, mesure du flux électro-osmotique...). Ensuite, Nous envisageons de renforcer notre compréhension des phénomènes physico-chimiques au niveau des interfaces polarisables à partir d'expériences de spectroscopie d'impédance, ou encore à partir d'expériences d'électro-mouillage.

Bien sûr, l'objectif principal à plus long terme sera de transposer nos connaissances acquises sur les interfaces SOE polarisables, pour le développement de transistors nanofluidiques à membranes. Il sera important de mettre en place des expériences de caractérisations plus proches d'une future intégration dans les laboratoires sur puces, comme par exemple le tri et la séparation de molécules chargées contrôlées par un potentiel de grille.

Liste des communications

Articles :

"Formation of Submicrometer Pore Arrays by Electrochemical Etching of Silicon and Nanoimprint Lithography." **G.Laffite**, M.Roumanie, C.Gourgon, C.Perret, J.Boussey, and P.Kleimann, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (1) D10-D14 (2011).

Proceedings :

"Electrofluidic transistor characterized by hydrodynamics measurement for surface charge modulation." **G.Laffite**, X.Zheng, L.Renaud, E.Charlaix and P.Kleimann. Accepté dans l'édition spéciale de la revue *International Journal of Nanosciences*, à l'occasion du quatrième symposium du laboratoire International associé en Nanotechnologie et Nanosystèmes.

Communications orales :

GDR Micro-Nanofluidique 2011 :

"*Changing of zeta potential by hydrophobic surface : an experimental study of the influence of interfacial slippage and ion specificity.*" [X.Zheng, **G.Laffite**, L.Renaud, F.Bessueille, P.Kleimann et E.Charlaix].

3^{ieme} symposium Franco-Chinois en microfluidique (Chine), 2011 : "*The Electrofluidic Transistor : does gate voltage really change zeta potential.*" [X.Zheng, **G.Laffite**, MC. Audry, L.Renaud, F.Bessueille, P.Kleimann et E.Charlaix].

Communications par poster :

GDR Micro-Nanosystemes 2008/ LIA-LN2 2009/ J3N 2009 :

"*Technologie de fabrication de transistors nanofluidiques.*" **[G.Laffite**, M.Roumanie, L.Renaud, R.Ferrigno, R.Orobtchouk, F.Bessueille, Y.Goepfert, D.Leonard, J.Boussey, C.Gourgon, C.Perret, E.Charlaix et P.Kleimann].

The P.S.S.T 2010/ LIA-LN2 2010/ GDR Micro-Nanosystemes 2010 :

"*Fabrication of high density silicon membranes with high density nanochannel arrays by electrochemical etching.*" [**G.Laffite**, M.Roumanie, C.Gourgon, C.Perret, J.Boussey et P.Kleimann].

GDR Micro-Nanofluidique 2011/ LIA-LN2 2011 :

"*Electrofluidic device for zêta potential modulation.*" [**G.Laffite**, X.Zheng, L.Renaud, F.Bessueille, E.Charlaix et P.Kleimann].

Annexe A

Description des procédés de lithographie utilisés pour la réalisation de masques périodiques sub-micrométriques

A.1 Le Nano-imprint

Le procédé NIL (pour *Nano imprint lithography*) est une technique prometteuse pour de nombreuses applications de fabrication rapide de nanostructures[1]. Le principe de cette technique est de venir répliquer par pression thermo-mécanique des motifs définis à partir d'un moule maître sur une fine couche de matériau polymère. Le matériau polymère de type thermoplastique déformable est préalablement déposé à la surface du substrat à lithographier. Nous allons maintenant décrire le procédé complet de fabrication des masques sub-micrométriques qui a été utilisé dans le cadre de cette thèse en partenariat avec le laboratoire du LTM.

Fabrication du moule maître

La fabrication du moule maître constitue une étape critique du procédé NIL car les motifs doivent être gravés sur un moule "dur" qui va généralement être en silicium. L'avantage de la proximité avec la salle blanche de Minatech (CEA LETI) permets aux équipes du LTM de fabriquer les moules maîtres sur des surfaces de 34cm (cf. Figure 3.2.a du Chapitre 3) à partir de technologies hybrides qui combinent la lithographie électronique et la gravure à ultra violets (DUV)[2]. Pour la réalisation de structures sub-micrométriques, nous avons fait fabriquer 3 types de moules maîtres qui sont constitués d'un réseau périodique de plots. Chaque type de moule est défini par la largeur d'un plot ainsi que le pas entre deux plots. L'arrangement périodique des motifs a été choisi carré ou hexagonal :

- Moule de type A : Plots de $400nm$/ pas de $1\mu m$/arrangement carré.
- Moule de type B : Plots de $375nm$/ pas de $750nm$/ arrangement hexagonal.
- Moule de type C : Plots de $250nm$/ pas de $500nm$/ arrangement hexagonal.

Initialement, le moule de type A plus ancien a été défini pour un arrangement géométrique carré qui a été remplacé par la suite par des arrangements hexagonaux pour les moules de type B et C.

Réplication des motifs

Lors de l'étape d'impression, un matériau polymère référencé NEB22® est étalé à la tournette sous forme de film mince sur le substrat de silicium préalablement oxydé à une épaisseur de $\sim 50nm$ par voie thermique ou PECVD (cf. Chapitre 3). L'épaisseur de ce film est de l'ordre de $\sim 182nm$ ou $\sim 225nm$ suivant les motifs et la profondeur du moule maître. Les motifs sont ensuite répliqués sur le film polymère par pression mécanique (voir Figure A.1) à $10bar, 130\ ^{\circ}C$ pendant 4min par un appareil EVG520HE® (du groupe EV, Autriche). La hauteur résiduelle de résine (noté hr sur la Figure A.1) est gravé dans une enceinte plasma par un mélange de gaz $Cl_2/O_2/Ar$. Un second plasma CF_4 va permettre de graver la couche de SiO_2 à l'intérieur des motifs jusqu'à ouverture dans le silicium. C'est à ce niveau que nous recevons les plaquettes de silicium lithographiées avant de réaliser l'étape de formation des pyramides inversées par gravure chimique KOH.

Le nano-imprint présente l'avantage de graver de larges surfaces avec une très bonne homogénéité des motifs. Les résultats présentés dans le Chapitre 3 nous ont permis de

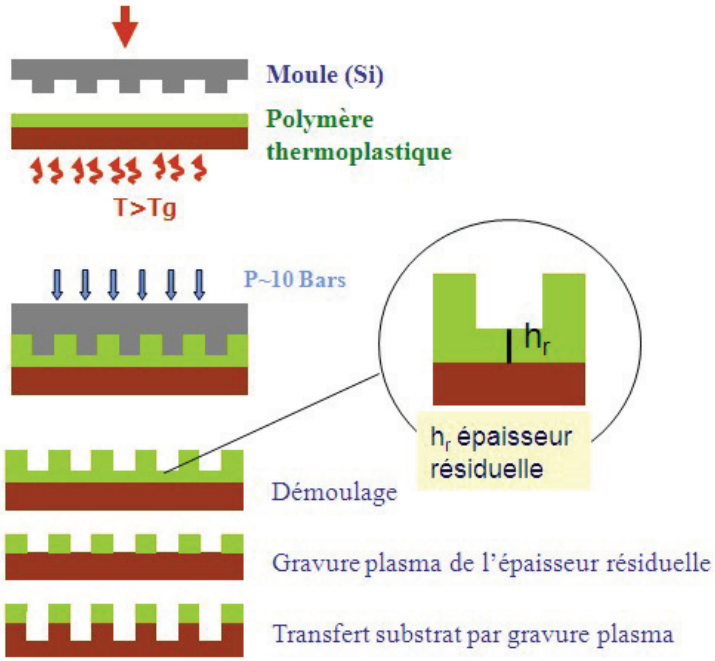


FIGURE A.1 – Etapes technologiques de réplications des motifs lithographiés sur le substrat de silicium développé au LTM.

continuer cette collaboration avec la fabrication actuelle de moules maîtres de périodes $300nm$ et $350nm$.

A.2 La Lithographie holographique

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés parallèlement à la technique de lithographie holographique plus accessible en termes de coût et de matériel que le procédé NIL. Ce procédé développé au sein de l'INL dans l'équipe photonique, fait appel à des phénomènes d'interférence entre deux ondes planes lumineuses. Cela permet ainsi d'obtenir des réseaux en deux dimensions avec un pas de l'ordre de la centaine de nanomètres[3]. A la différence d'une majorité d'autres techniques de lithographies (nano-imprint, lithographie UV, ou encore le micro-tamponnage[4]), il n'est pas nécessaire de fabriquer un masque ou un moule maître pour la réplication des motifs.

L'insolation holographique

Pour la fabrication de nos masques, un laser qui émet à une longueur d'onde de $266nm$ a été utilisé pour former le réseau holographique après la création de franges d'interférences par un système d'ondes incidentes et réfléchies (voir Figure A.2). La surface du réseau holographique de quelques cm^2 va être utilisée pour venir insoler une résine photosensible préalablement étalé à la tournette sur un échantillon de silicium oxydé. Nous ne détaillerons pas ici les paramètres utilisés qui sont actuellement en cour

d'optimisation dans l'équipe photonique de l'INL.

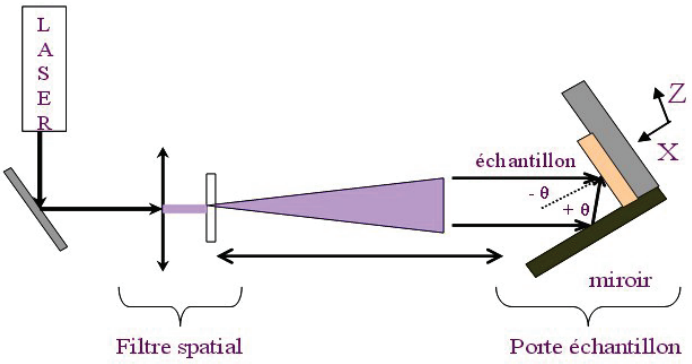


FIGURE A.2 – Représentation schématique du banc d'insolation holographique[3].

A la fin de l'étape d'insolation holographique, une étape de recuit va permettre de polymériser les zones ayant été en contact prolongés avec la lumière UV. Il s'en suit alors une étape de développement chimique qui va permettre de dissoudre les zones non insolées. De manière similaire au procédé d'ouverture des motifs réalisé pour le nano-imprint, deux étapes de plasma O_2 et SF_6 vont respectivement permettre de graver la résine résiduelle et transférer les motifs dans la couche de SiO_2. Ce procédé en cours d'optimisation au niveau de la régularité des motifs nous a cependant permis de réaliser quelques gravures électrochimiques sur des pas compris entre $450nm$ et $350nm$ (cf. Chapitre 3). Nous visons dans le futur de rapidement descendre à des périodes de masques $< 300nm$ via ce procédé.

Bibliographie

[1] Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, and Preston J. Renstrom. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers. *Applied Physics Letters*, 67(21) :3114, 1995.

[2] C. Gourgon, C. Perret, J. Tallal, F. Lazzarino, S. Landis, O. Joubert, and R. Pelzer. Uniformity across 200 mm silicon wafers printed by nanoimprint lithography. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(1) :70–73, 2005.

[3] Emilie Trioux. Insolation holographique pour la fabrication de nano objets. *Rapport PFE*, 2010.

[4] E. Bou Chakra, B. Hannes, J. Vieillard, C. D. Mansfield, R. Mazurczyk, A. Bouchard, J. Potempa, S. Krawczyk, and M. Cabrera. Grafting of antibodies inside integrated microfluidic-microoptic devices by means of automated microcontact printing. *Sensors and actuators B Chemical*, 140(1) :278–286, 2009.

Annexe B

Modélisation du comportement du potentiel ζ d'une interface de type silicium/silice/électrolyte

B.1 Description du modèle complet

Lorsque une surface de silice est plongée dans un électrolyte, il est possible de considérer deux types d'interactions issues des processus de protonation et de déprotonation :

$$Si - OH \leftrightarrows Si - O^- + H^+, \tag{B.1}$$

dont l'équilibre est défini par la constante K_1

$$Si - OH_2^+ \leftrightarrows Si - OH + H^+, \tag{B.2}$$

dont l'équilibre est défini par la constante K_2.

D'après la loi d'action de masse, chaque constante d'équilibre peut s'exprimer par la relation :

$$K_1 = 10^{-p\,K_1} = \frac{\Gamma^{SiO^-}\,[H^+]_0}{\Gamma^{SiOH}}, \tag{B.3}$$

$$K_2 = 10^{-p\,K_2} = \frac{\Gamma^{SiOH}\,[H^+]_0}{\Gamma^{SiOH_2^+}}, \tag{B.4}$$

où $[H^+]_0$ est la concentration ionique des protons au niveau de la paroi. De plus, $\Gamma^{SiOH_2^+}$ et Γ^{SiO^-} sont les densités respectives des groupements protonés et déprotonés. Par ailleurs, la densité totale de sites réactifs Γ^0 est constante et peut se définir par la somme de tous les groupements silanols présents à la surface. Soit ici :

$$\Gamma^0 = \Gamma^{SiO^-} + \Gamma^{SiOH} + \Gamma^{SiOH_2^+}, \tag{B.5}$$

en injectant les équations (B.3) et (B.4) à l'équation (B.5) on peut obtenir :

$$\Gamma^0 = \Gamma^{SiOH} + \Gamma^{SiOH}\,\frac{K_1}{[H^+]_0} + \Gamma^{SiOH}\,\frac{[H^+]_0}{K_2}, \tag{B.6}$$

$$\Gamma^0 = \Gamma^{SiOH}\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]_0} + \frac{[H^+]_0}{K_2}\right). \tag{B.7}$$

Par ailleurs, la charge de surface σ_0 est proportionnelle à la somme de chaque site réactif présentant une charge positive ou négative. Soit ici :

$$\sigma_0 = -q\,\Gamma^{SiO^-} + q\,\Gamma^{SiOH_2^+} = -q\,\Gamma^{SiOH}\,\frac{K_1}{[H^+]_0} + q\,\Gamma^{SiOH}\,\frac{[H^+]_0}{K_2}, \tag{B.8}$$

en injectant (B.7) dans (B.8), on a alors :

$$\sigma_0 = -q\,\Gamma^0\left(\frac{K_2\,[H^+]_0}{[H^+]_0^2 + K_1\,K_2 + K_2\,[H^+]_0^2}\right)\left(\frac{K_1}{[H^+]_0} - \frac{[H^+]_0}{K_2}\right). \tag{B.9}$$

Après simplification, on obtient alors :

$$\sigma_0 = -q\,\Gamma^0\,\frac{[H^+]_0^2 - K_1\,K_2}{[H^+]_0^2 + K_2\,[H^+]_0 + K_1\,K_2}. \tag{B.10}$$

La présence d'un potentiel de surface Ψ_0 non nul permet d'appliquer la statistique de Boltzmann pour déterminer la relation entre $[H^+]_0$ et le pH de la solution. En considérant que $[H^+]_0$ est définie au niveau du plan de cisaillement (cf. Section 6.2.3), on peut alors écrire :

$$[H^+]_0 = [H^+]_b \exp\left\{-\frac{q\,\Psi_0}{k\,T}\right\} = 10^{-pH} \exp\left\{-\frac{q\,\Psi_0}{k\,T}\right\}. \tag{B.11}$$

Le potentiel de surface Ψ_0 est un paramètre inconnu ici. Il peut cependant être relié au potentiel ζ via la chute de potentiel dans la couche de Stern qui est définie par la relation :

$$\sigma_{Dl} = C_{Stern}(\Psi_0 - \zeta), \tag{B.12}$$

Où σ_{Dl} représente la densité de charge dans la couche diffuse qui est reliée au potentiel ζ par l'équation généralisée de Grahame définie par :

$$\sigma_{Dl} = \sqrt{8\,\varepsilon_{eau}\,k\,T\,n_0}\sinh\left(\frac{q\,\zeta}{2\,k\,T}\right), \tag{B.13}$$

Lorsqu'un potentiel V_g est appliquée au niveau du silicium, l'interface de silice adopte un comportement capacitif. Une quantité de charges $\pm\sigma_{\Delta V}$ vient s'accumuler à la fois dans le silicium et dans le liquide. Du côté du liquide, par principe de conservation des charges, la densité de charge σ_{Dl} après polarisation est accessible par la relation (cf. Section 5.2.2) :

$$\sigma_{Dl} = -(\sigma_0 + \sigma_{\Delta V}) = -(\sigma_0 + C_{ins}\,V_g), \tag{B.14}$$

Les expressions (B.10), (B.13) et (B.14) forment un système d'équation qui va permettre d'accéder au comportement théorique du potentiel ζ en fonction du pH, de la force ionique et du potentiel appliqué. Pour cela, il est nécessaire de passer par une résolution numérique qui peut être effectuée sous Matlab® et dont le code est détaillé ci après.

B.2 Code Matlab® de résolution numérique de la modulation $\Delta\zeta$

```
% Dans ce Modèle le pH de surface est celui de la surface

k=1.38e-23;
T=295;
q=1.6e-19;

Eeau=78.5*8.85e-12;     % Permittivité de l'eau
Esi=11.9*8.85e-12;      % Permittivité silicium

% Début des Calculs
```

```
K1=10^-pK1;
K2=10^-pK2;

Hb=((c1-c2)+sqrt((c1-c2)*(c1-c2)+4e-14))/2;
% Concentration des ions H+ dans le bulk
OHb=2e-14/((c1-c2)+sqrt((c1-c2)*(c1-c2)+4e-14));
% Concentration des ions OH- dans le bulk

n0=(Hb+OHb+2*c0+c1+c2)/2*1000*6.02e23;

G0=G0;          % Ligne nécessaire pour le bon fonctionnement de Matlab
Sdv=Sdv;        % Ligne nécessaire pour le bon fonctionnement de Matlab
Cstern=Cstern;  % Ligne nécessaire pour le bon fonctionnement de Matlab
Eox=Eox;        % Ligne nécessaire pour le bon fonctionnement de Matlab

Scdl=@(x) -sqrt(8*Eeau*k*T*n0)*sinh(q*x/2/k/T);   % Relation de Grahame
Sc0=@(x) q*G0*(Hb*Hb*exp(-2*q*(x-Scdl(x)/Cstern)/k/T)-K1*K2)/(Hb*Hb*
exp(-2*q*(x-Scdl(x)/Cstern)/k/T)+K2*Hb*exp(-q*(x-Scdl(x)/Cstern)/k/T)+K1*K2);
% Expression décrivant la chimie de surface

f=@(x) Scdl(x)+Sc0(x)+Sdv;

Zeta=fzero(f,0);
Sdl=Scdl(Zeta);
S0=Sc0(Zeta);

Vstern=-Sdl/Cstern;
Xi0=Zeta-Sdl/Cstern;

Vox=Sdv*dox/Eox;

V=Vox+Vstern+Zeta;

pH=-log10(Hb);

% Ce programme permet de calculer le potentiel Zeta, la charge de surface
% à partir des paramètres du problèmes, en tenant aussi compte de l'effet
% de la polarisation (Sdv)

clear all;
close all;

% ------------------------------------------------------------
% Paramètres

c0=1e-3;    % Concentration de KCl
```

```
c1=0e-3;      % Concentration de HCl
c2=0e-3;      % Concentration de KOH

dox=50e-9;   % Epaisseur Oxyde en m
Eox=3.9*8.85e-12;       % Permittivité oxyde


Nd=2.0e22;    % Dopage du silicium

G0=8e18; % Densité de groupements silanols
pK1=7;   % Constante d'équilibre de la réaction R.OH <> R.O- + H+
pK2=0.80;  % Constante d'équilibre de la réaction R.OHH+ <> R.OH + H+

Cstern=1; % Capacité de la couche de Stern

Sdv= 0; % Charge due à la polarisation

% ---------------------------------------------------------------
% Début des Calculs
fid=fopen('data.txt','w');

fprintf(fid, 'pH c0 c1 c2 pC Zeta Xi0 S0 Sdl Sdv dZeta dXi0 dS0 dSdl dV \n');

for i=16:114;
   p=i/8;
   c1=0;
   c2=0;
   if p>7
       c2=10^(p-14)-10^-p;
   end
   if p<7
       c1=10^(-p)-10^(p-14);
   end
   Sdv=0;
   Calcul_Modele01;
   Z1=Zeta;
   Xi01=Xi0;
   Sdl1=Sdl;
   S1=S0;
   V1=V;
   Sdv=-1.05e-3;
   Calcul_Modele01;
   Z2=Zeta;
   Xi02=Xi0;
   Sdl2=Sdl;
   S2=S0;
```

```
   V2=V;
   fprintf(fid, '%2.8f %2.8f %2.8f %2.8f % 2.8f %2.8f % 2.8f %2.8f
   %2.8f %2.8f %2.8f %2.8f %2.8f %2.8f %2.8f \n',
   pH, c0, c1, c2, -log10(n0/6.02e26), Z1, Xi01, S1, Sdl1, Sdv,Z2-Z1,
   Xi02-Xi01, S2-S1, Sdl2-Sdl1, V2-V1);
   c1=c1*10^(1/6);
end

fclose(fid);
```

Study and development of micro- and nanofluidic devices with a silicon/dielectric/electrolyte polarisable interface.

This thesis focuses on two areas of research related to the study and the development of micro- and nanofluidic transistors with SOE interface (for *Oxide Semiconductor Electrolyte*).

The first part of the manuscript deals with the fabrication of silicon membranes characterized by periodic arrays of nano-channels (i.e. diameter close to $\sim 100nm$). For that, we used a specific electrochemical etching of silicon process supported by a pre-masking. The arrays of pores obtained during this work are up to date at the state of the art for this technique in terms of pore density. These so-called sub-micrometric structures are characterized by densities from 1 to $8 pores.\mu m^{-2}$ with aspect ratio greater than 50. Then, a technological etching process of the silicon substrate's back-side has been optimized to produce high density nano-channels membranes with typical surfaces about $0,1mm^2$. These structures characterized by good properties in terms of selectivity, permeability and specific area will be fully adapted to the fabrication of the future nanofluidic transistors.

The second part of the manuscript reports the study of the ζ-potential behavior in SOE polarisable interfaces. This parameter which is correlated by Grahame equation to the counter-ionic density present in the diffuse mobile layer, can directly influence the selective transport phenomena of charged species at the nano-channel scale. During this thesis, ζ potential characterization of SOE interfaces has been achieved by streaming current technique and colloidal probe AFM technique. Alumina and silica insulating layers have been specifically chosen to ensure a negligible influence of leakage currents ($\sim 10 pA.cm^{-2}$) and a maximum charge density attracted or repelled in the liquid under gate voltage ($> 1mC.m^{-2}$). However, no variation of ζ potential has been observed with none of the techniques, on both materials. In parallel, we developed a theoretical model to describe ζ potential behavior in solution (vs. pH, ionic strength and polarization), which takes into account the charge regulation phenomenon close to the solid/liquid interface. Results of simulation clearly emphase that we should observe a non negligible variation of ζ potential in our experimental conditions ($\sim 10mV$). Therefore, one can wonder about the behavior of ionic charges transfer in the electrolyte under polarization. We propose an explanation that implies only charge adsorption close to the solid/liquid wall, which leads to any modification of the counter-ionic density in the diffuse layer (i.e. no modulation of ζ potential).

All the results presented in this thesis, will open perspectives on development and characterization of nanofluidic transistors, in order to integrate them into future lab on chip.

Institut des Nanotechnologie de Lyon, UMR 5270 CNRS-UCBL, Bâtiment Léon Brillouin, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex France.