

Utilisation de la lithographie électronique pour l'élaboration d'électrodes à nano-gap permettant l'étude des propriétés physiques de nanoparticules.

Arnau Riera

Génie Physique, Insa Toulouse, Campus Rangueil

8 Février 2005

Ce rapport présente le projet que j'ai mené comme étudiant erasmus à l'Insa de Toulouse. Il n'avait toutefois pas l'ambition d'être un projet de recherche mais un travail bibliographique et pédagogique. J'ai souhaité le rédiger en français, ce qui m'a demandé un gros effort, je vous prie donc de m'excuser et de faire preuve de compréhension si quelques tournures de phrases vous semblent maladroites.

Dans la première partie, j'aborde les aspects technique de la lithographie électronique qui permettent l'élaboration des électrodes à nanogaps. J'aborde alors le cas des différentes résines négatives qu'il existe sur le plan commercial et celles qui sont train de se développer.

Dans la deuxième partie, j'utilise les techniques que je viens de développer pour réaliser de façon pratique les nanoélectrodes et ainsi pouvoir localiser les nanoparticules d'or entre ces nanoélectrodes. A court terme, ce dispositif permettre d'observer expérimentalement des effets quantiques liés à la taille des nanoparticules tels que l'effet de blocage de Coulomb (ou *Coulomb blockade*).

I - INTRODUCTION	3
II - PRÉSENTATION DU LNMO	3
II – 1 LE LABORATOIRE.....	3
II – 2 LE GROUPE NANO	3
III -2-1 Effectifs.....	3
III -2-2 Thèmes de recherche.....	3
II – 3 LE GROUPE OPTO	4
III -3-1 Effectifs.....	4
III -3-2 Thèmes de recherche.....	4
III - LITHOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE	4
III – 1 RÉSINES NÉGATIVES ET POSITIVES.....	5
III- 2 RÉSINES NÉGATIVES.....	6
III -2-1 Le PMMA	6
III -2-2 COP.....	6
III -2-3 SAL.....	7
III -2-4 P(SI-CMS).....	7
III – 2- 5 EPTR.....	7
III – 3 ETUDES RÉCENTES SUR NOUVELLES RÉSINES	7
III-3-1 Triphenylene.....	7
III-3-2 Amorphus vanadium oxyde (2003).....	8
III-3-3 Aromatic self-assembled monolayers (2004).....	8
IV - NANOÉLECTRODES	8
V – EFFET DE BLOCAGE DE COULOMB (OU COULOMB BLOCKADE) ET LOCALISATION GÉOMÉTRIQUE FORCÉE.	10
VI - CONCLUSIONS	12
VII - REMERCIEMENTS	12
VIII - BIBLIOGRAPHIE	12

I - Introduction

La miniaturisation est le thème central de la production technologique et l'industrie électronique. L'une des techniques les plus utilisées pour construire des dessins de dimensions micrométriques et nanométriques est la lithographie. C'est une technique générale qui peut s'utiliser avec des sources très différentes : lumière visible, UV, électron, rayon X et même ionique.

Les techniques de lithographie qui utilisent différentes radiations telles que l'extrême UV, rayons-X, électrons et même ioniques sont en train d'être développées et améliorées de façon à obtenir une meilleure résolution. Toutes ces techniques ont permis la réalisation de dispositifs qui travaillent chaque fois à une échelle plus petite à tel point que les effets physiques découverts récemment sur un plan théorique peuvent maintenant être développés sur le plan industriel.

II - Présentation du LNMO

On montre à continuation une petite présentation du laboratoire dans lequel a eu lieu le stage, le LNMO.

Les opérations de recherche sont soutenues par différents programmes nationaux ou internationaux, tels que la région Midi-Pyrénées, l'INSA ou même l'union européenne.

II – 1 Le laboratoire

Il est scindé en deux groupes :

- Nanostructuration et magnétisme de nanoparticules (NANO)
- optoélectronique quantique (OPTO)

II – 2 Le groupe NANO

III -2-1 Effectifs

Le groupe est composé de 7 personnes, travaillant en collaboration :

- 1 professeur, Mr Peyrade
- 4 maîtres de conférences
- 2 thésards

III -2-2 Thèmes de recherche

Le groupe travaille actuellement sur plusieurs projets de recherche différents :

- nanomatériaux magnétiques : il s'agit de s'intéresser au magnétisme de nanoparticules diluées dans une matrice non magnétique.
- Nanostructuration et adressage : mise en œuvre de méthodes de nanostructuration et de fonctionnalisation chimique dans le but de réaliser des nanodispositifs d'adressage électrique d'une ou d'un nombre restreint contrôlé de nanoparticules.
- Propriétés magnétiques et électroniques de nano-objets : le projet principal concerne l'étude fine du transport électrique à travers un ensemble ou une nanoparticule à température variable et sous champ magnétique et leurs interprétations.

II – 3 Le groupe OPTO

III -3-1 Effectifs

Le groupe est composé de 7 personnes, travaillant en collaboration :

- 1 directeur de recherche au CNRS
- 1 professeur
- 2 maîtres de conférences
- 1 post doctorant
- 2 thésards

III -3-2 Thèmes de recherche

- Manipulation de spin dans les boîtes quantiques
- Injection de spin d'un métal vers un semi-conducteur
- Dynamique de spin des polaritons de micro-cavités
- Nouveaux Matériaux Semiconducteurs pour les Télécommunications Optiques

III - Lithographie électronique

La lithographie est une technique permettant de fabriquer différents circuits sur une surface de façon à faire circuler un courant. Ces circuits ou pistes sont généralement en matériaux métalliques si l'on souhaite faire circuler un courant non polarisé en spin et magnétiques si au contraire on souhaite faire circuler un courant polarisé en spin. L'intérêt des pistes magnétiques réside alors dans le fait que le composant ainsi élaboré permettra d'obtenir des effets physiques liés non plus uniquement à la charge de l'électron mais aussi à son spin. La façon la plus efficace d'isoler les pistes est généralement de déposer une couche de silice au dessus du substrat en silicium.

Elle consiste à effectuer différentes passes sur une surface sur laquelle on veut définir les motifs du circuit. On dépose alors une couche de résine sensible à la radiation utilisée (UV, electron...). En général, ce sera une résine dont les propriétés physiques changent quand on l'expose à la radiation, concrètement la solubilité de cette résine dans un solvant.

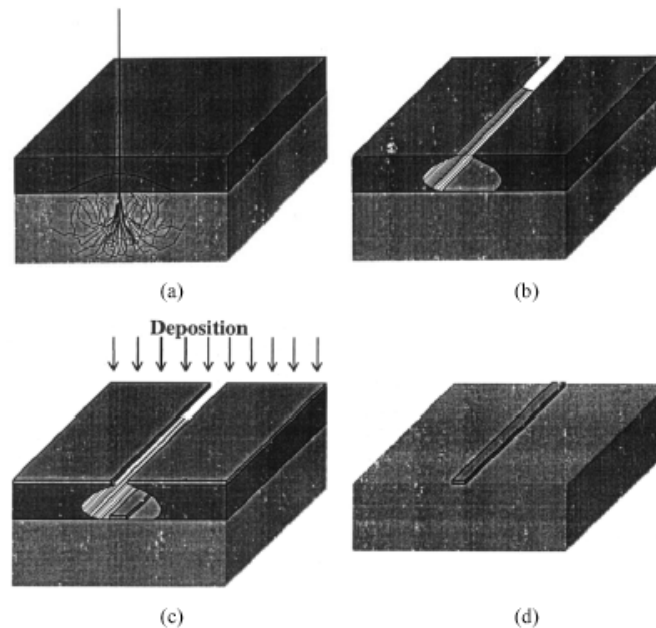
Dans cette étude, j'ai choisi d'utiliser la lithographie électronique et donc une irradiation par faisceau d'électrons de façon à obtenir une résolution compatible avec avec les nanoparticules d'or qui pourront ensuite être déposées entre les nanoélectrodes.

Ainsi, si on irradie des zones différentes de la résine, on aura des régions avec différentes solubilités dans un solvant donné. Si tout de suite, on plonge l'échantillon dans le solvant approprié, celui-ci extrait préférentiellement soit la partie insolée (résine positive), soit la partie non insolée (résine négative). Cette étape se nomme l'étape de développement de la résine et permet de structurer les motifs élaborer à l'aide des logiciels de CAO.

Pour pouvoir faire des dessins avec la meilleure précision possible, on utilise ainsi les électrons accélérés par un potentiel électrique de quelques kV (cela dépend de la résine utilisée) qui ont une longueur d'onde plus petite que celle que l'on peut avoir avec des systèmes optiques de lumière visible ou UV. Une longueur d'onde plus petite veut dire, bien sûr, plus de précision sur la définition des motifs. Pour atteindre ces objectifs, on utilise la technologie déjà développée pour les microscopes électroniques (optique électronique).

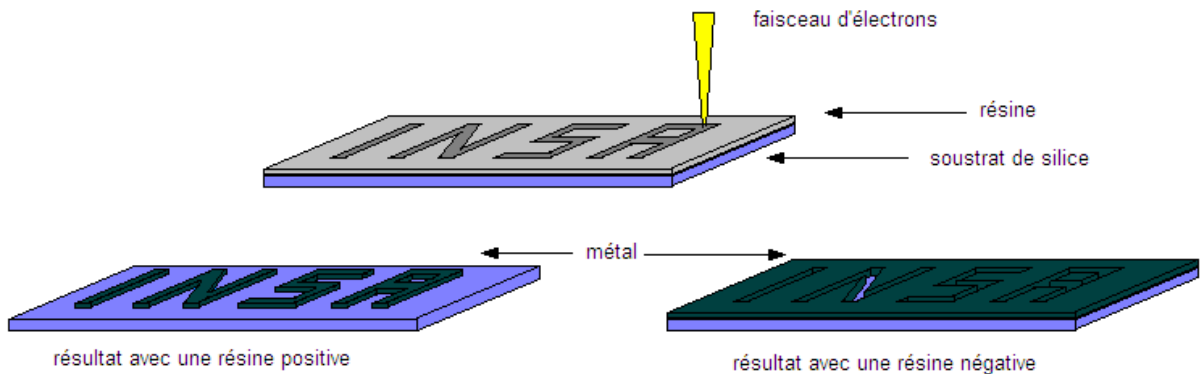
Si la résine exposée à la radiation est plus soluble que celle non exposée on parle de résine positive et si c'est à l'inverse on parle de résine négative. On verra après la raison de ces noms.

Quand une des résines est enlevée par l'action du solvant approprié, on fait une déposition d'un métal sur la cible par évaporation et finalement on y applique un autre solvant plus puissant qui extrait tout sauf le métal. C'est ce que l'on appelle l'étape de « lift off ». Le schéma suivant montre le procédé d'insolation d'un résine positive.



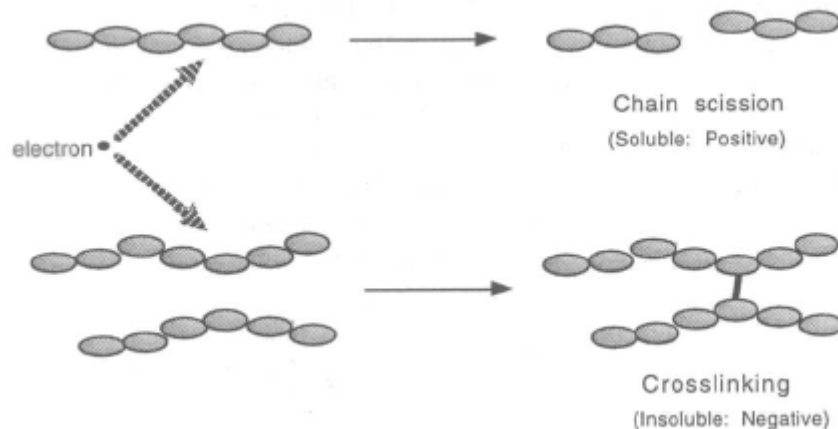
III – 1 Résines négatives et positives

Les résines positives et négatives reçoivent leurs noms à cause du type de dessin qu'on n'obtient. D'une résine positive on obtient la même figure métallique qu'on a fait avec le faisceau d'électrons. Et avec un résine négative on obtient l'image complémentaire, c'est à dire, la métallisation des régions qui n'ont pas été exposés au faisceau d'électrons. On peut le voir sur la figure suivante :



La variation de solubilité qu'expérimentent les résines est due aux interactions entre les électrons et les chaînes de polymères qui forment la résine. Une résine positive exposée à un faisceau d'électrons est plus soluble dans la zone exposée parce que les électrons

cassent les chaînes de polymères. En revanche, les électrons permettent de créer des liaisons covalentes entre les chaînes de polymères des résines négatives, ce qui fait qu'elles soient moins solubles.



Il faut ajouter aussi qu'il y a quelques résines qui sont positives ou négatives selon le temps d'exposition à la radiation. L'exemple le plus connu est le PMMA, qui avec une dose de 100 mC/cm^2 est une résine positive, mais avec une dose dix fois supérieure devient une résine négative.

III- 2 Résines négatives

Les résines négatives sont moins *bias* que les résines positives. Cependant, elles ont des problèmes avec les déchets (résidu insoluble dans les aires exposées). Pour minimiser cela, il faut donner une dose de radiation appropriée à chaque résine, car elle est différente pour chacune.

Dans ce qui suit, on présente les différentes résines négatives.

III -2-1 Le PMMA

Le PMMA (Polyméthyl méthacrylate) est une résine positive, mais qui peut, grâce à une dose beaucoup plus importante, devenir une résine négative. Elle est la résine la plus utilisée parce qu'elle a une très haute résolution et une utilisation commode. En plus, elle est aussi insensible à la lumière visible, on l'appelle alors électro-sensible, ce qui confère une vie assez longue en comparaison avec les autres résines et elle peut être dissoute par un solvant non toxique.

Le problème le plus grand que présente le PMMA est sa faible sensibilité, ce qui fait que le temps total d'insolation soit très grand.

III -2-2 COP

La résine COP est un EPOXY copolymère de glycidyl méthacrylate et éthyle acrylate, P(GMA-co-EA). Elle a une bonne sensibilité mais sa résolution est très mauvaise. En plus, le *cross-linking* continue après l'exposition et dégrade ainsi la résolution des motifs.

Le *cross-linking* se déroule avec l'initiation cationique et avec la réaction des chaînes, le *cross-linking* continue après l'exposition.

Le COP a aussi relativement peu de résistance au plasma (*etch resistance*) et a besoin du développement de la pulvérisation pour éviter l'inflammation. Au delà de cela, la taille des caractéristiques dépend du temps entre l'exposition et le développement. Pour toutes ces raisons, on peut dire que COP n'est pas un très bon choix pour une résine.

III -2-3 SAL

La résine SAL est une famille de résines avec des différentes versions et viscosités créés pour l'entreprise Shipley Inc. Elle est formée pour trois composants: une base polymère, un acide générateur, et un *crosslinking* agent.

Après l'exposition, un cycle de cuisson augmente la réaction et diffusion de l'acide catalytiques, pour arriver à résister la solidification / « durcisseurs » pour le *cross-linking*. Les « développeurs » photorésistants alcalins normaux vont dissoudre les régions non exposées. Les processus de réaction et diffusion des acides sont des facteurs importants pour déterminer la résolution, et on a besoin d'un processus très contrôlé de cuisson à la post exposition. La cuisson de post exposition est souvent faite grâce à un petit four très contrôlé avec un appareil de succion (???) pour assurer le contact thermique. L'extension de la réaction du *cross-linking* est affectée pour la conductivité thermique de l'échantillon et par la vitesse de refroidissement après la cuisson.

Bien que la sensibilité ne soit pas aussi bonne que dans le cas des autres résines négatives (COP, CMS ou GMC), elle a une meilleure résolution et un processus d'utilisation plus facile. Des résolutions de 30nm ont été obtenues avec de basses tension d'accélération, et de 50nm avec une haute tension d'accélération.

III -2-4 P(SI-CMS)

C'est une résine qui combine la haute vitesse de la CMS (chlorométhylstyrene) et la *etch* résistance de la SI (triméthylsilylméthyl méthacrylate). Cela veut dire 10 fois plus que la SAL. Sa sensibilité est proche à la SAL mais sa résolution est un peu plus faible (200nm).

On peut dire que P(SI-CMS) sera un bon choix quand l'*etch* résistance sera le critère le plus important par rapport à la résolution.

III – 2- 5 EPTR

L'EPTR est une résine de haut-vitesse ($6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ à 50 kV) et elle a un bon contraste et aussi une bonne résolution (50 nm).

Tandis que la résolution de l'EPTR est comparable à celle de la Shipley SAL, la formulation de l'époxy permet l'EPTR d'être alargué (?) pour arriver à une résolution qui dépasse les 200 μm . La « rato » si haute et la résolution accessible avec l'EPTR, le rend le seul approprié pour les applications micromécaniques.

III – 3 Etudes récentes sur nouvelles résines

III-3-1 Triphenylene

Un étude de 1999 montre que le cristal liquide triphenylène dérivative 2,3,6,7,10,11-hexapentyl-oxytriphenylene agis comme une résine de haute résolution pour la lithographie électronique. En utilisant le pentanol comme developpant, on observe un comportement négatif à hautes doses (supérieurs à 2.5 mC/cm^2), et en utilisant le mono chlorobenzène on observe seulement le comportement négatif. Sa résolution est de 14 nm.

III-3-2 Amorphus vanadium oxyde (2003)

En général les métaux de transition avec la couche *d* incomplète forment beaucoup d'oxydes, lesquels peuvent expérimenter des phases de transformations sous des différentes perturbations extérieures (comme la radiation électronique).

Celui-ci est le cas du vanadium. Son oxyde devient une résine inorganique qui a une haute stabilité thermique et de plasma. Elle a une haute sensibilité ($10 \mu\text{C/cm}^2$) et une résolution considérables (des objets de moins de 100nm ont été créés).

III-3-3 Aromatic self-assembled monolayers (2004)

Les *Aromatic self-assembled monolayers* sont formées avec le couplage d'hydrogène avec des surfaces de silice avec des terminaisons d'hydrogène. Des investigations récentes ont pu montrer l'application du 4-hydroxy-1,1'-biphenyl dans le cas de faisceau électronique *e-beam* avec une énergie *beam* de 3 keV. Elles ont montré la fabrication des modeles nanométriques de silicium qui ont été transmis en utilisant la monocouche modifiée comme une masque de gravure pour un processus chimique stimulant avec l'hydroxyde de potasse. La dose nécessaire déterminée pour compléter la *cross linking* était de 20 mC/cm^2 . En utilisant cette approximation, les structures de silicium isolées avec des dimensions latérales moins de 10 nm et les structures périodiques avec une résolution de $\sim 20 \text{ nm}$ ont été fabriquées. D'autre part, le biphenil 4'-nitro-4-hydroxy-1,1'- a été trouvé pour ne pas former des appropriés (?) pour la lithographie chimique sur les surfaces hydrogénés de silicium. Sur adsorption, les groupes nitro sont partiellement réduits en groupes amino sur la surface hydrogenée et quelques molécules arrivent à la surface à travers des « terminus » d'azote.

IV - Nanoélectrodes

Les nanoélectrodes sont deux électrodes qui sont seulement séparés par un gap de dimensions nanométriques. Ces dernières années, il y a eu beaucoup d'études pour construire nanoélectrodes de gaps de plus en plus petits à chaque fois.

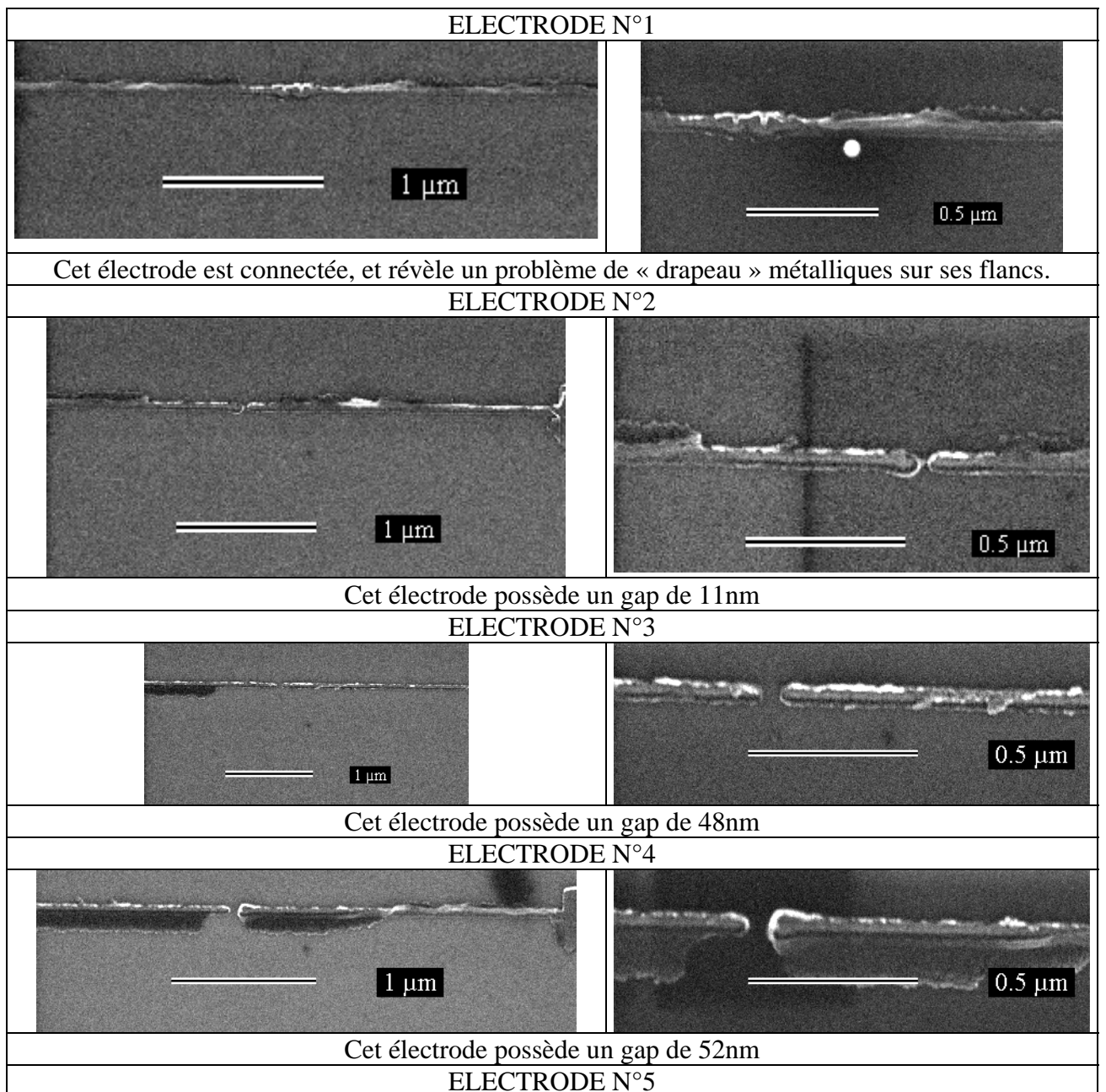
Les applications en sont multiples. Ils sont idéaux pour :

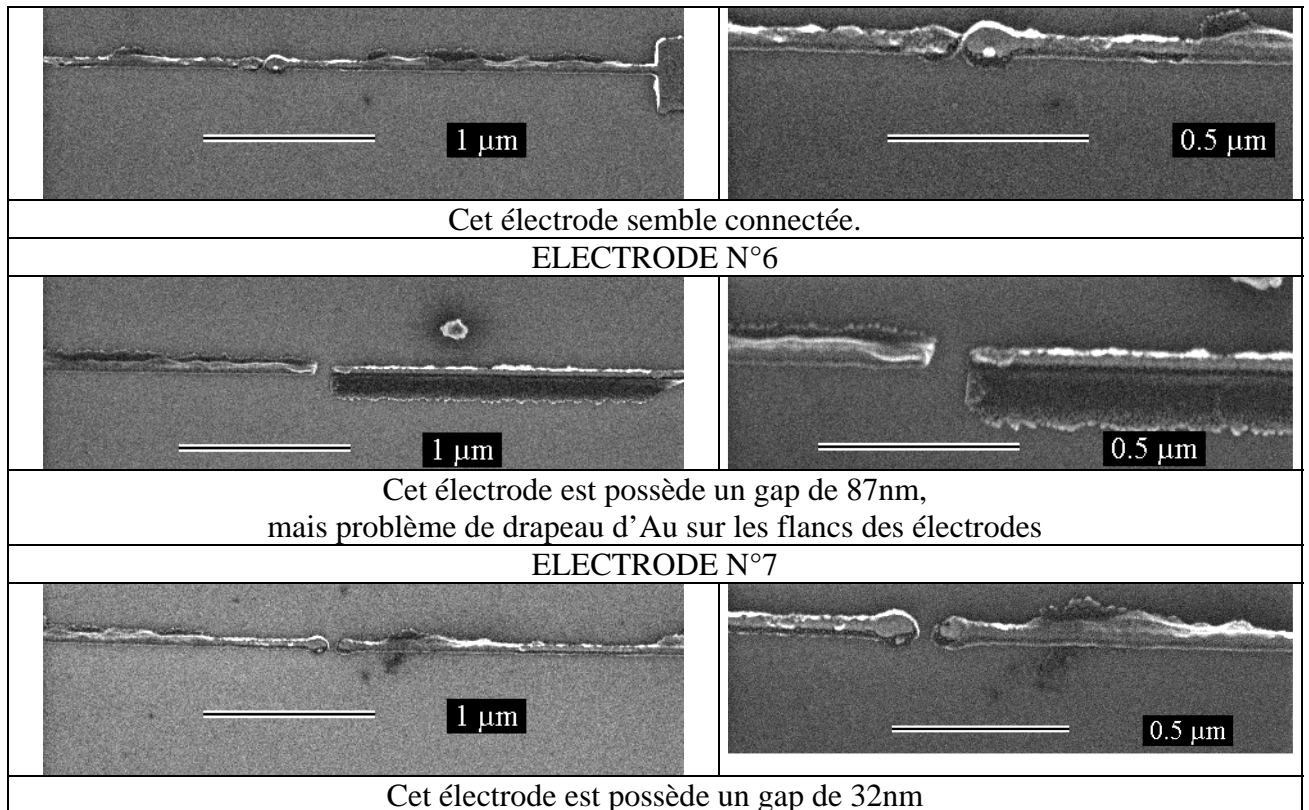
- les études de nanostructures synthétisées chimiquement,
- pour la fabrication des *single-electron* transistors,
- pour la manipulation de grands molécules comme le DNA,
- pour développer des *bio-electronic olfactory sensors*,
- pour l'investigation des mécanismes de magneto-transport...
- on veut aussi les utiliser pour observer l'effet de blocage de Coulomb (*ou Coulomb blockade*).

Différentes techniques sont utilisées pour leur construction et toutes avec des résultats relativement similaires :

Depuis l'électromigration, méthode électrochimique *self-terminated*, jusqu'à bien sur la lithographie. On a utilisé la technique de la lithographie électronique avec le PMMA comme résine positive (puisque est la résine avec plus de résolution) exactement de la même façon qu'on l'a présentée avant.

Le maître de conférences J. Grisolia de l'Insa Toulouse et son équipe ont réalisé un échantillon comportant 7 nanoélectrodes dont les distances inter-électrodes varient de 8nm à 90nm environ. La figure suivante regroupe les images des nanoélectrodes prises au microscope électronique à balayage en mode (STEM)



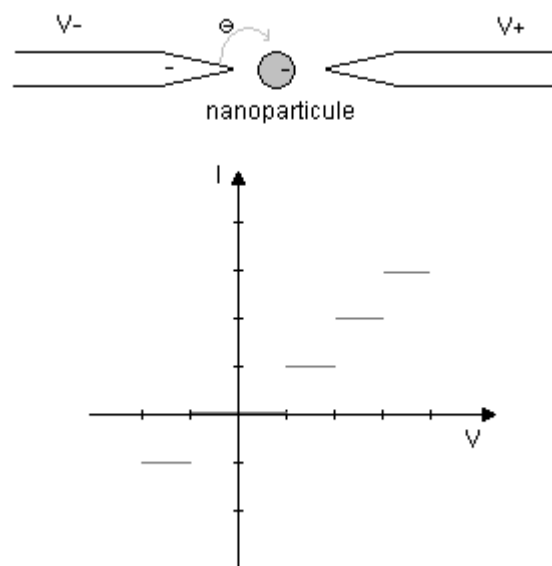


V – Effet de blocage de Coulomb (ou *Coulomb blockade*) et localisation géométrique forcée.

L'effet de *Coulomb blockade* est fondamentalement un effet classique. Il consiste en ce que l'addition d'un électron à une microstructure isolé requiere une certain incrément d'énergie électrostatique. Cette énergie est $e^2/2C$ où C est la capacité de la microstructure. Il est le plus simple effet de la charge de l'électron dans les microstructures et a été très étudié pour les applications du *single electron transistor*.

Cette énergie à vaincre pour ajouter un électron à la nanoparticule définit ce que l'on appelle les « escaliers » de Coulomb (*Coulomb Staircase*) et se traduit dans la courbe $I(V)$ ci-contre par des sauts de courants discrets.

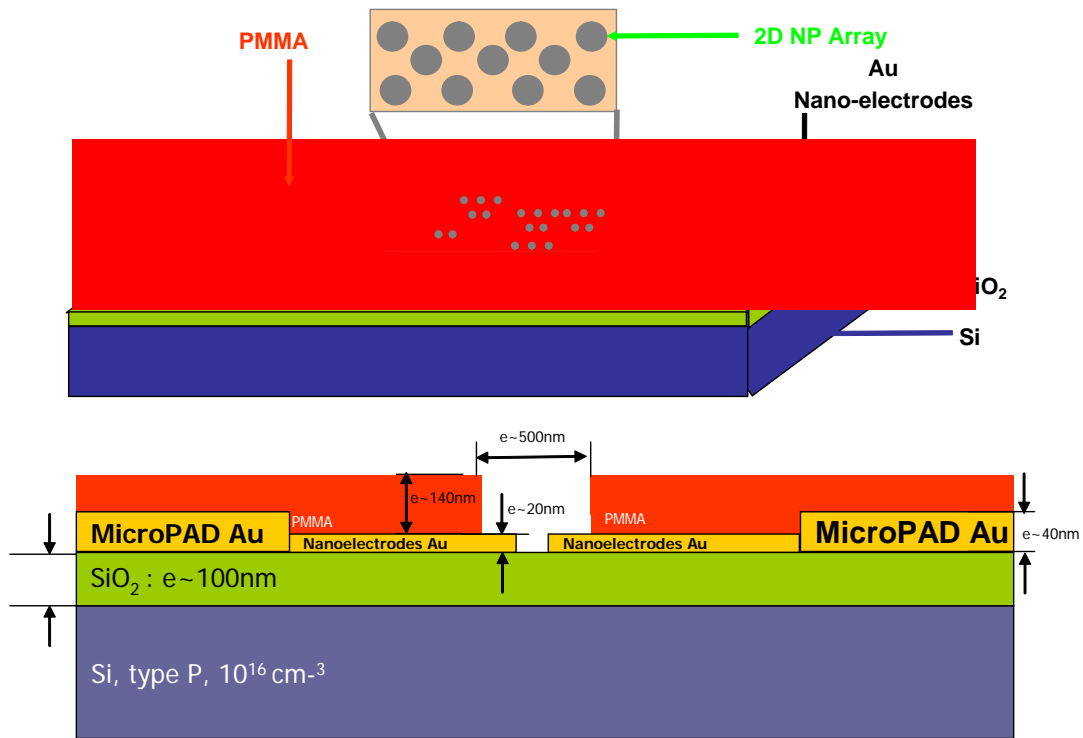
On doit dire aussi que pour les plus petits *quantum dots* et à basse température les interférences quantiques deviennent importantes. Les interférences causes des variations entre l'espace et la valeur des pics de conductance.



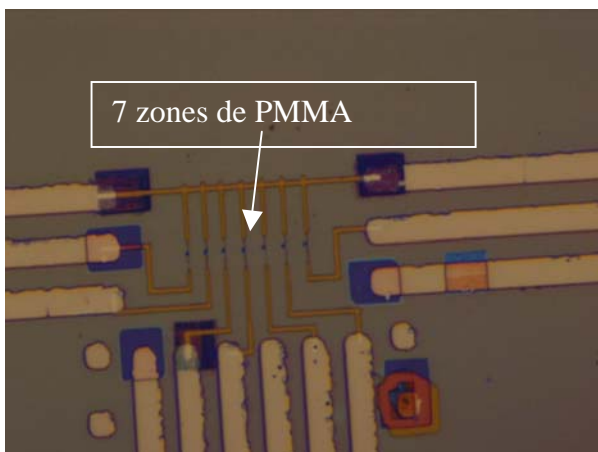
Pour pouvoir observer l'effet de Coulomb blockade il faut donc introduire une nanoparticule entre les deux électrodes.

Ensuite, la solution retenue pour localiser les nanoparticules d'or autour de ces électrodes est la localisation « géométrique forcée » ; i.e. nous envisageons d'ouvrir des zones de 500nm*500nm dont la profondeur de 130nm autour des électrodes en espérant favoriser ainsi le positionnement des nanoparticules à ces endroits précis.

Pour faire cela, on utilisera la technique de la lithographie électronique et la résine PMMA dans sa type positif de façon à définir des carrés vides de PMMA susceptible de recueillir les nanoparticules après dépôt.



On peut voir le résultat obtenu par le maître de conférence J.Grisolia de l'Insa Toulouse et ses collaborateurs qu'ils ont appliqué cette technique. Les carrés ont pu être alignés sur les nanoélectrodes élaborées sur le premier niveau de lithographie.



Finalement, on voit donc que ce dispositif servira très rapidement à la mesure d'effet de *Coulomb blockade* après le dépôt des nanoparticules d'or.

VI - Conclusions

Lors de ma recherche bibliographique, je me suis aperçu de la grande quantité d'information que l'on peut recueillir sur Internet concernant la miniaturisation des composants

J'ai appris comment fonctionner la lithographie électronique, une des techniques les plus utilisées dans ce processus de miniaturisation, et la grande possibilité d'applications qu'elle possède potentiellement. A l'aide de cette technique, j'ai passé du temps à l'élaboration des nanoélectrodes et, on a vu comment débiter les études de localisation dirigée de nanoparticules, étape préliminaire à l'obtention de caractéristiques I(V) montrant des effets de blocage de Coulomb.

J'ai pu me rendre compte que la résine PMMA est encore une des meilleures résines du marché pour la réalisation de ces nanoélectrodes, surtout si le critère de sélection est la résolution.

L'effet *Coulomb blockade* a été un exemple très clair que la physique est différente à différentes échelles, et que le développement technologique dans le processus de miniaturisation permet l'utilisation pour l'industrie d'effets physiques, que jusqu'à maintenant étaient impossibles.

J'ai aussi pu me rendre compte des difficultés technologiques que rencontrent les chercheurs lors de leurs expériences. Un exemple en a été les carrés de PMMA qui n'ont pas été « parfaitement » alignés sur les nanoélectrodes.

VII - Remerciements

Je voudrais remercier la maître de conférence de l'Insa Jérémie Grisolia qui bien qu'ayant beaucoup de travail a trouvé quelques moments à me consacrer pour me guider et me donner les informations nécessaires à la réalisation de ce rapport.

J'ai aussi dû remercier Laia Vidal qui m'a aidé en la correction linguistique de quelques parties du travail.

VIII - Bibliographie

[1] : David J. GRANT, Electron-Beam Lithography: From Past to Present, University of Waterloo 2003.

[2] : ALEXIS FREY, Rapport de Stage : Lithographie électronique, Toulouse 2002.

[3] : A. McCORD, M. J. ROOKS, SPIE Handbook of microlithography, section 2.7 Resists.

[4] : Current trends in nanoscience: from materials to application, E-MRS Spring Meeting 2003.

«New inorganic resist for nanolithography on base amorphous vanadium oxide»

[5] : IoP electronic journals :

«10 nm scale electron beam lithography using a triphenylene derivative as a negative/positive tone resist» A P G Robinson, R E Palmer, T Tada T Kanayama, M T Allen, J A Preece, K D M Harris, 1999.

«Negative PMMA as a high-resolution resist - the limits and possibilities», A C F Hoole, M E Welland, A N Broers, 1997

[6] : Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures

«Electron-beam lithography with aromatic self-assembled monolayers on silicon surfaces » Kuller A. El-Desawy MA. Stadler V. Geyer W. Eck W. Golzhauser A., 2004.

«Electron induced chemical nanolithography with self-assembled monolayers » W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, A. Götzhäuser, M. Grunze, M. Sauer, Th. Weimann, P. Hinze, 2001.

[7]: Applied Physics Letters :

«Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration » Hongkun Park, Andrew K. L. Lim, Jiwoong Park, A. Paul Alivisatos, and Paul L. McEuen.

[8] : D. NATELSON, Fabrication of metal nanowires, Houston 2003.

[9] : Advanced Materials, <http://www.wiley-vch.de>

[10] : MicroChem Corporation Inc, <http://www.microchem.com>

[11] : NARIMANOV, BARANGER, CERRUTI, TOMSOVIC, Semiclassical Theory of Coulomb Blockade Peak Heights in Chaotic Quantum Dots, Princeton 2001.

[12] : J. GRISOLIA, J. PEYRADE, D. PEYRADE, Localisation dirigée de nanoparticules d'or entre des électrodes à nano-gap. Toulouse, Grenoble 2004.