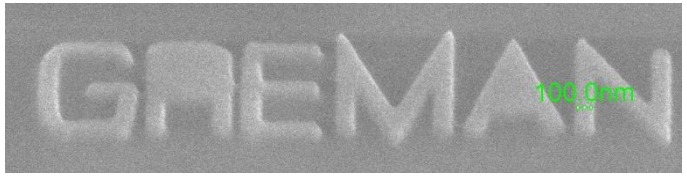


GREMAN
matériaux microélectronique
acoustique nanotechnologies
UMR 7347 - Université de Tours / CNRS

Nanotechnologies

Beatrice Negulescu

En cas de physique - 6 novembre 2014

Quelques ordres de grandeur

Nanotechnologies = Technologies capables à fabriquer, contrôler et analyser des objets de taille nanométrique (1 – 100 nanomètres).

1 nm = 10^{-9} m

= 10^{-6} mm = (1 / 1 000 000) mm

= 10^{-3} µm = (1 / 1 000) µm

= 10 Å (angstrom)

Quelques ordres de grandeur

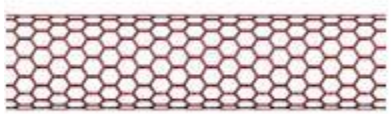
ADN
2 nm diamètre

X 1000

Bactérie
1 µm

X 1000

Goutte d'eau
1 mm



Nanotube de carbone
1 nm diamètre

X 100 000

Brin de cheveux
100 µm diamètre

X 100 000

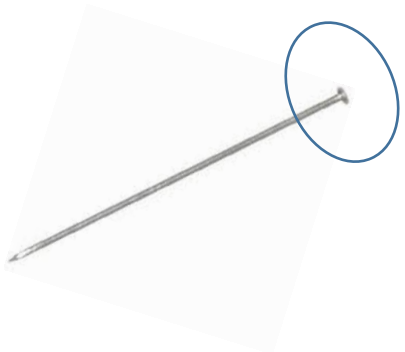
Tunnel sous la Manche
8,7 m diamètre

Un peu d'histoire

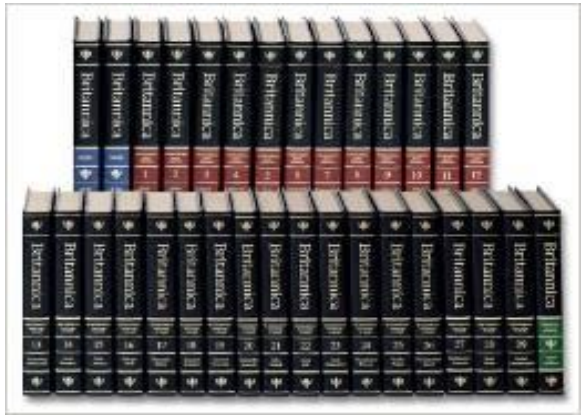
29 décembre 1959 – "**There's Plenty of Room at the Bottom"** , R. Feynman, American Physical Society Annual Meeting

"Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopaedia Brittanica on the head of a pin?"

Diamètre = 1.5 mm
Surface = 1,77 mm^2
Diamètre x 25000 = 37,50 m
Surface => 1100 m^2



1 / 25 000



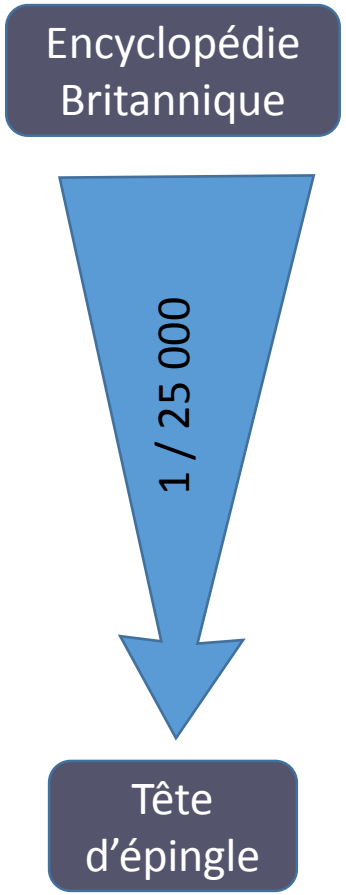
24 volumes x 1000 pages
surface totale => 1200 m^2

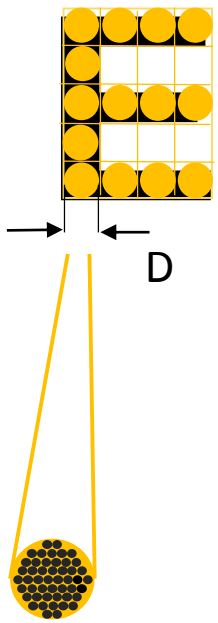
Richard Feynman – physicien théorique connu pour ses travaux sur l'électrodynamique quantique relativiste, les quarks et l'hélium superfluide.
Richard P. Feynman , Sin-Itiro Tomonaga, Julian Schwinger – *prix Nobel de Physique en 1965 pour leurs travaux en électrodynamique quantique*

Un peu d'histoire

29 / 12 / 1959 – "**There's Plenty of Room at the Bottom"** , Richard Feynman, American Physical Society Annual Meeting

Peut-on imprimer l'Encyclopédie Britannique sur la tête d'une épingle?





Taille minimale visible d'un point.

D = 0.2 mm

0.2 mm / 25000 ~ 8 nm

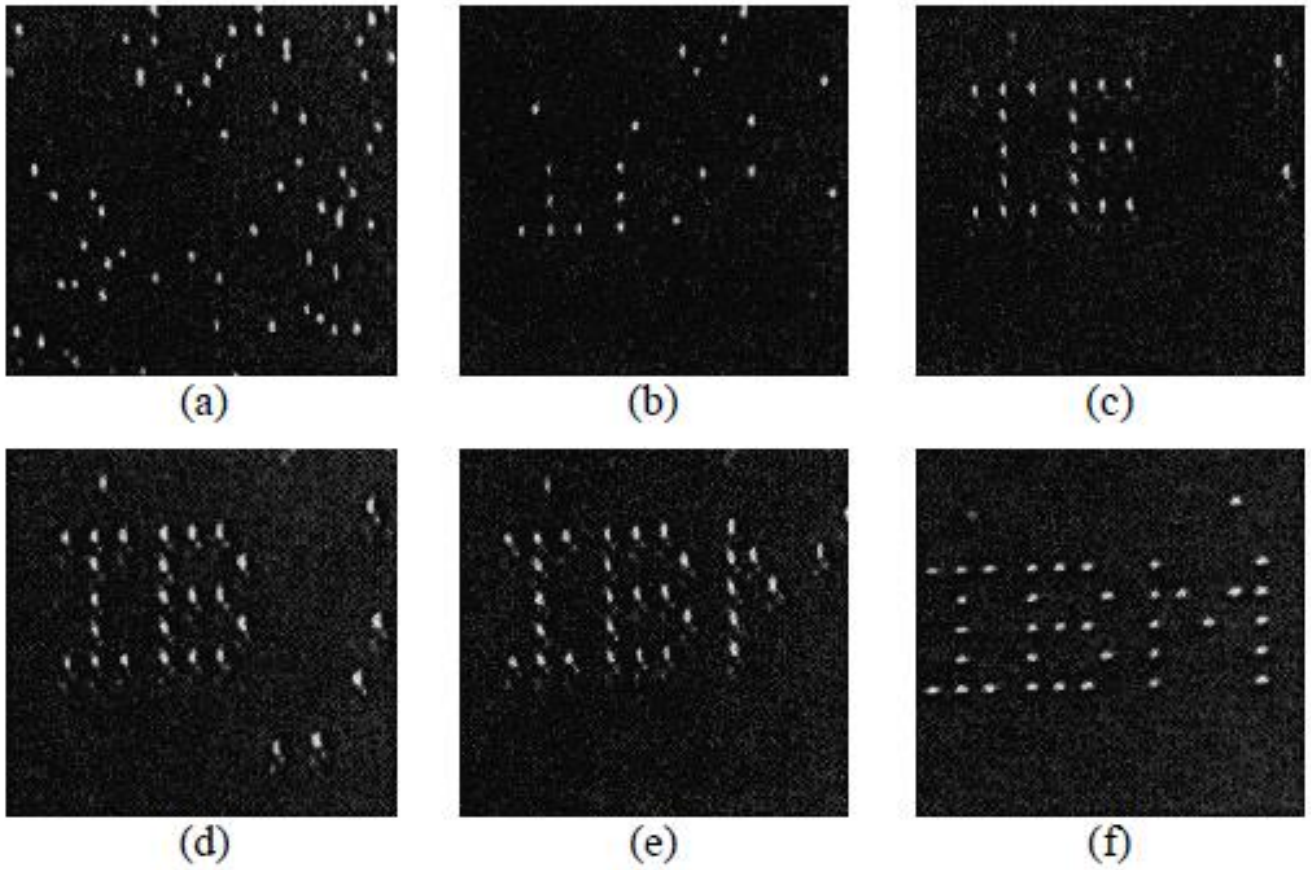
8 nm ~ 32 atomes

Surface ~ 1000 atomes

"… there is no question that there is enough room on the head of a pin to put all of the Encyclopaedia Brittanica."

http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html

“There's Plenty of Room at the Bottom” ….. La suite



1990
Positionnement des atomes de Xe sur une surface de Ni(110) avec une pointe STM.
Chaque lettre fait 5 nm de hauteur.

Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope , D. M. Eigler & E. K. Schweizer, Nature 344, 524-526 doi:10.1038/344524a0

Nanotechnologies: un domaine pluridisciplinaire

Nanotechnologies
&
Nanosciences

- **Physique** : nouvelles propriétés physiques ; effets quantiques
- **Chimie** : nouveaux catalyseurs ; production des nanomatériaux
- **Biologie** : étude des nanomatériaux naturels
- **Science des matériaux** : production des nanomatériaux ; développement des applications
- **Sciences de l'ingénieur** : développement des techniques de production et étude associées aux nanomatériaux
- **Médicine et Pharmacie** : diagnostic et traitement des maladies

Sommaire

I. Classification & exemples des matériaux de taille nanométrique et des nanostructures. Applications.

II. Outils pour visualiser et manipuler les nanomatériaux : microscope électronique, microscope a effet tunnel, microscope à force atomique.

III. Méthodes de fabrication: ascendantes & descendantes.

IV. Nanotechnologies dans l'industrie électronique: miniaturisation des composants, lithographie, limites à la miniaturisation.

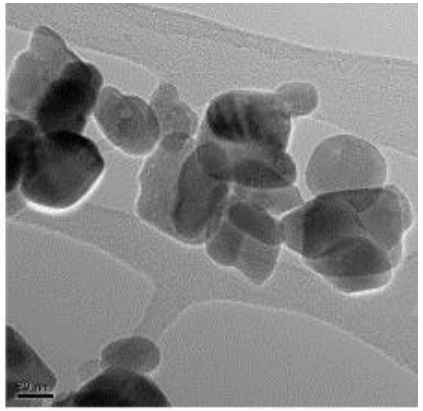
Nanomatériaux

0D : nanoparticules

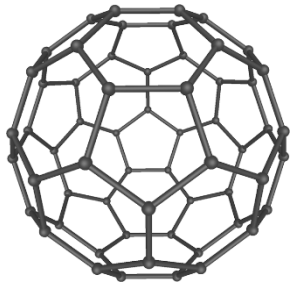
1D : nano-fils, nano-colonnes

2D : couches minces

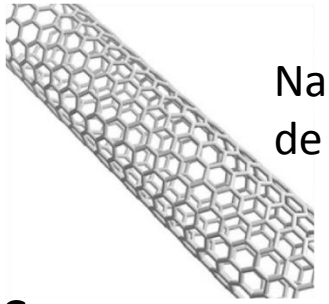
3D : céramiques, matériaux polycristallins



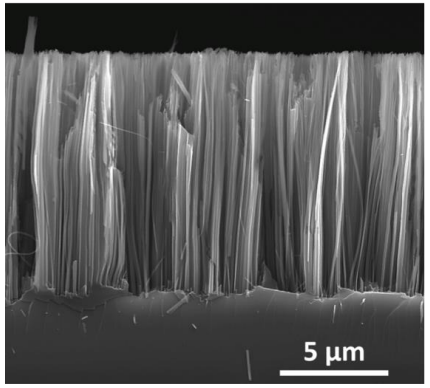
Nanoparticules de Mn_3O_4



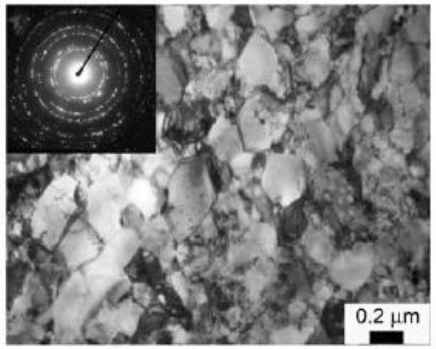
Fullerène C60



Nanotube de carbone

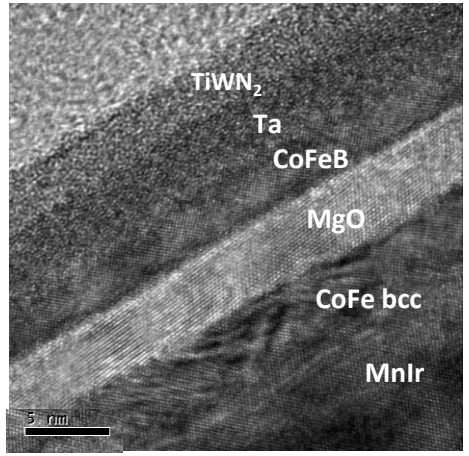


Nanofils de Si

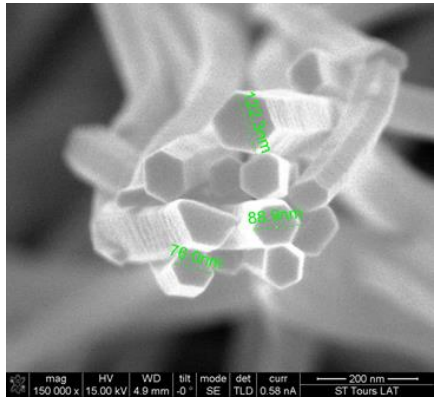


Echantillon de Ni

Acta Materialia 51 (2003) 753–765



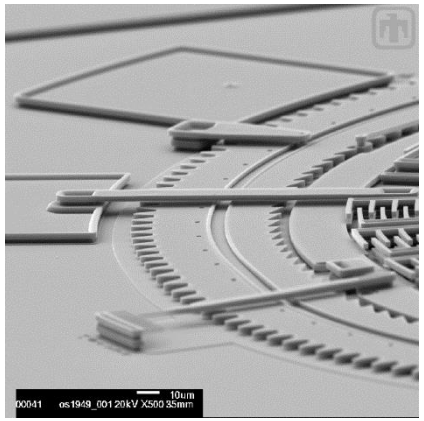
Multicouches



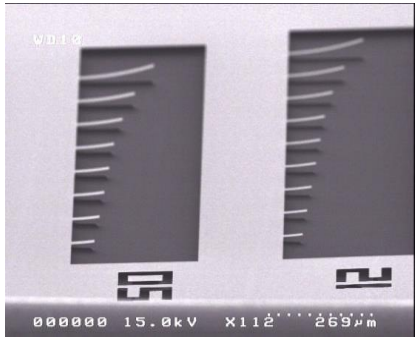
Nanofils de ZnO

Nanostructures

- MEMS (microsystèmes électromécaniques)

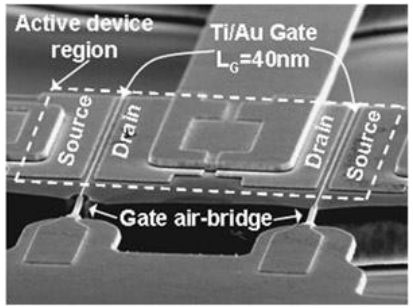


Elément transducteur
Sandia National Laboratory



Transducteur ultrasonore microusiné (GREMAN)

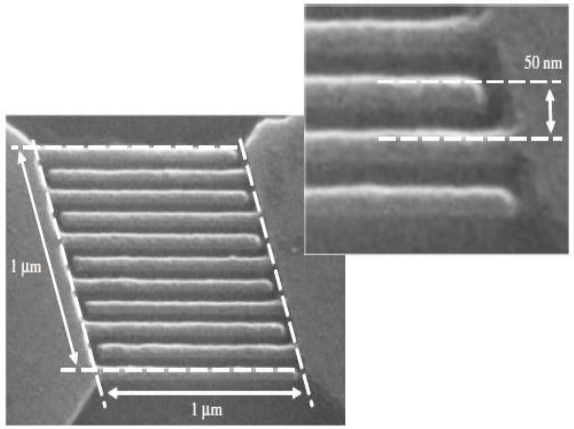
- Dispositifs microélectronique



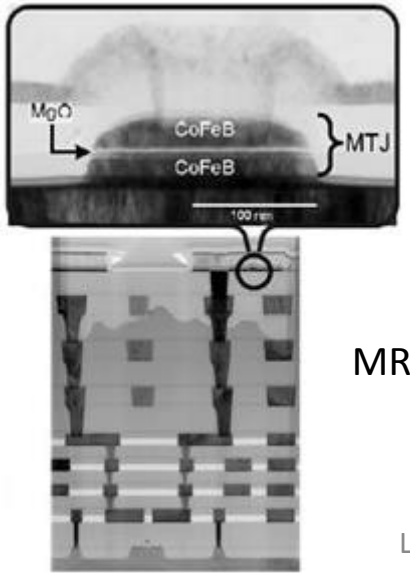
Transistor Intel (High K)

Condensateur interdigital

Nanotechnology **17** (2006) 2722–2729



- Mémoires RAM

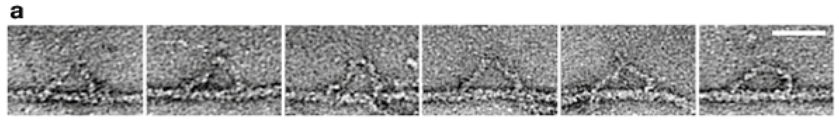


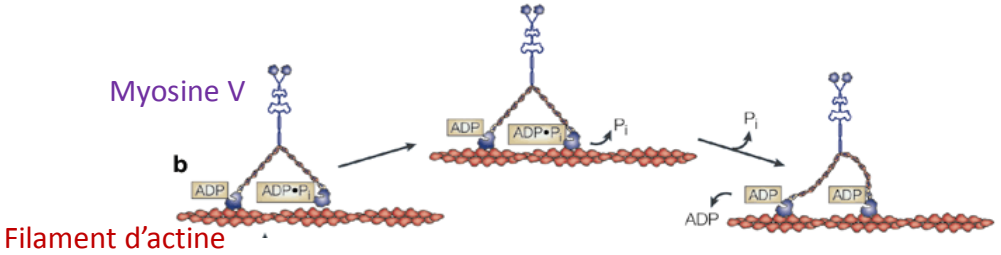
MRAM Toshiba

Nanostructures biologiques

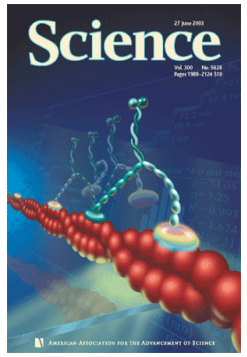
- Moteurs biologiques naturels

Myosine V

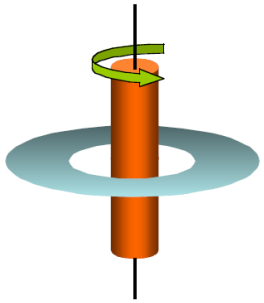




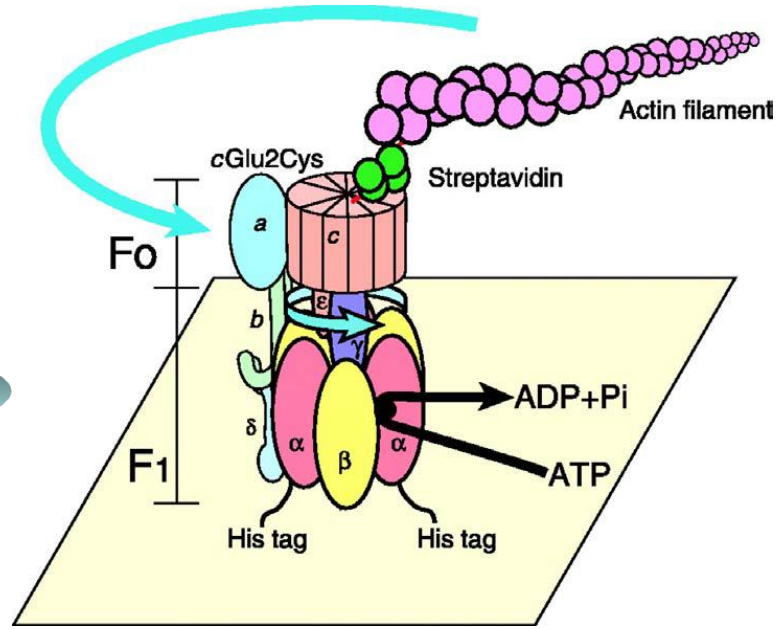
J.A. Spudich
Nature Reviews Molecular Cell Biology , 2001



Rotaxane



Enzyme ATP Synthase

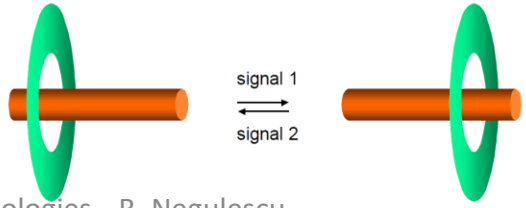


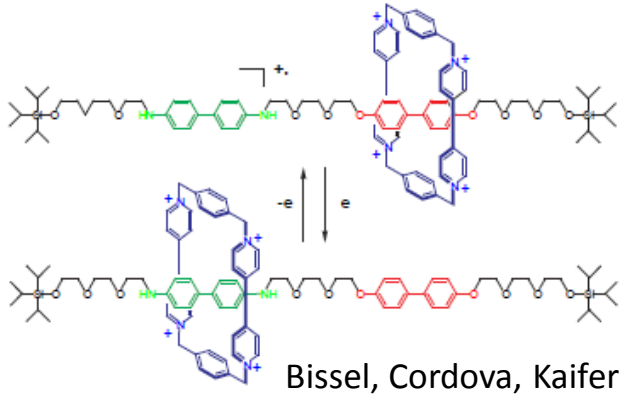
ATP : adénosine triphosphate

Rastogi & Girvin, Nature, 1999
Futai et al., *Science*, 1999

- Moteurs moléculaires artificiels

Rotaxane "commutable"





Bissel, Cordova, Kaifer
& Stoddart, Nature,1994

Quel intérêt dans les objets nanométriques?

Taille nanométrique ⟷ Propriétés nouvelles

Force de gravité terrestre << Forces de tension superficielle

Nombre d'atomes en volume ~ Nombre d'atomes en surfaces

- Propriétés magnétiques et électriques modifiées
- Meilleurs catalyseurs, intérêt dans les batteries ou le traitement de l'eau

Effets quantiques

Création des nouveaux matériaux : plus légers et résistants, biocompatibles, autonettoyants …

Développement de la nanoélectronique (télécommunication , enregistrement des données, …)

Taille des « objets » biologiques (cellules, protéines, ..) => structures biomoléculaires, applications en médecine

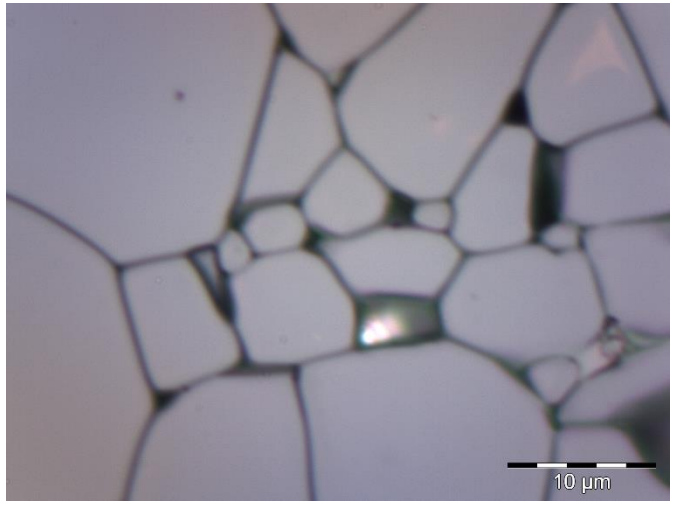
Nanomatériaux : sont-ils vraiment invisibles?

L'œil humain: Limite de résolution d ~ 0.2 mm = 200 000 nm

Microscope optique :

Limite de résolution d ~ 1 µm = 1000 nm

$$d = \frac{\lambda}{2n\sin(\theta)}$$



Surface d'une céramique CCTO

Pour diminuer de 1000 la résolution d'un microscope:

$$\frac{\lambda_{visible}}{1000} = \frac{500\ nm}{1000} = 5\text{Å}$$

$$\lambda_{electron}\ (1kV) \sim 0.4\text{Å}$$

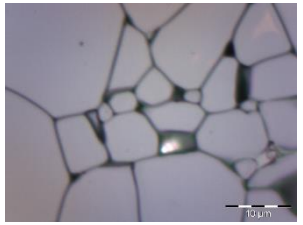
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0V\left(1+\frac{eV}{2m_0c^2}\right)}}$$

h constante de Planck
m_e la masse de l'électron
e charge de l'électron
V tension d' accélération

Solution : utiliser des électrons pour visualiser les nanomatériaux!

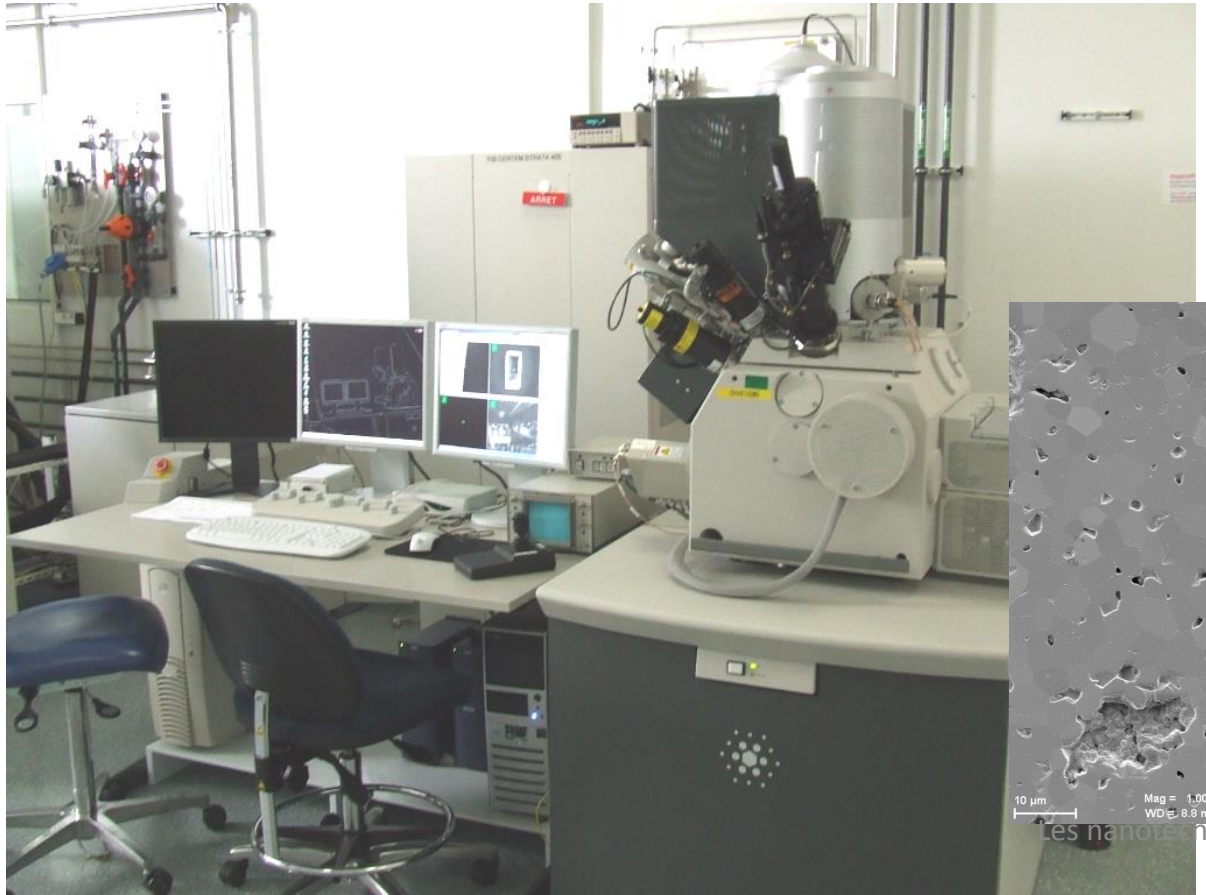
Outils de mesure / visualisation / manipulation

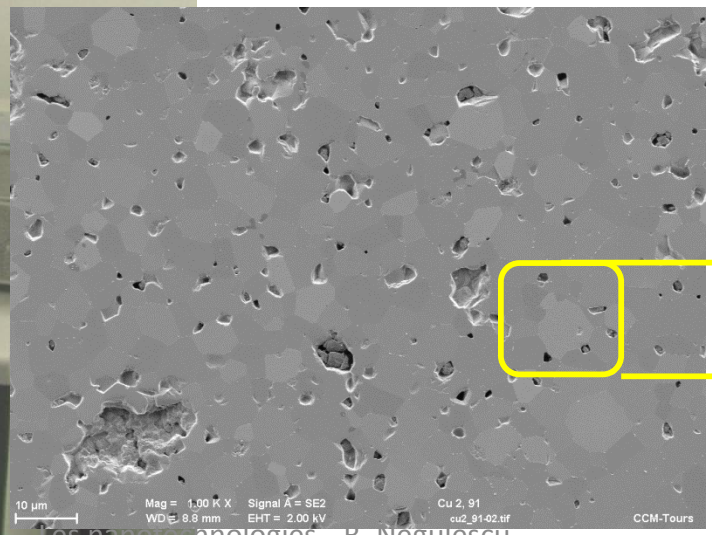
Microscope optique :

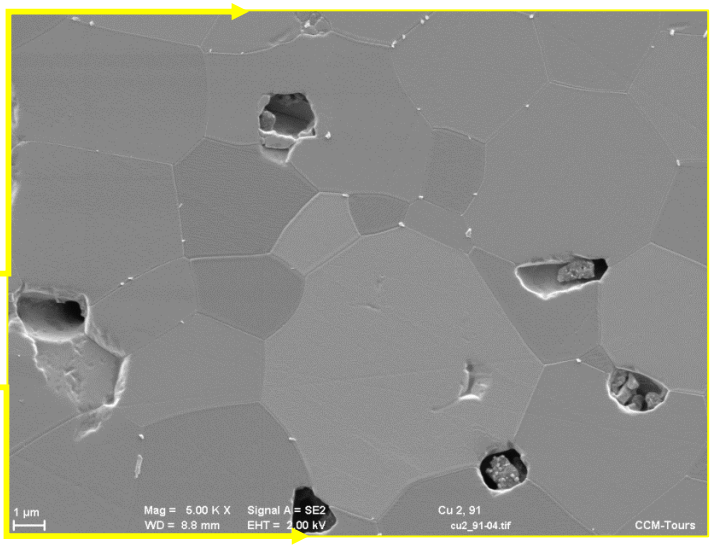


Microscope électronique de balayage :

Limite de résolution d ~ 1nm

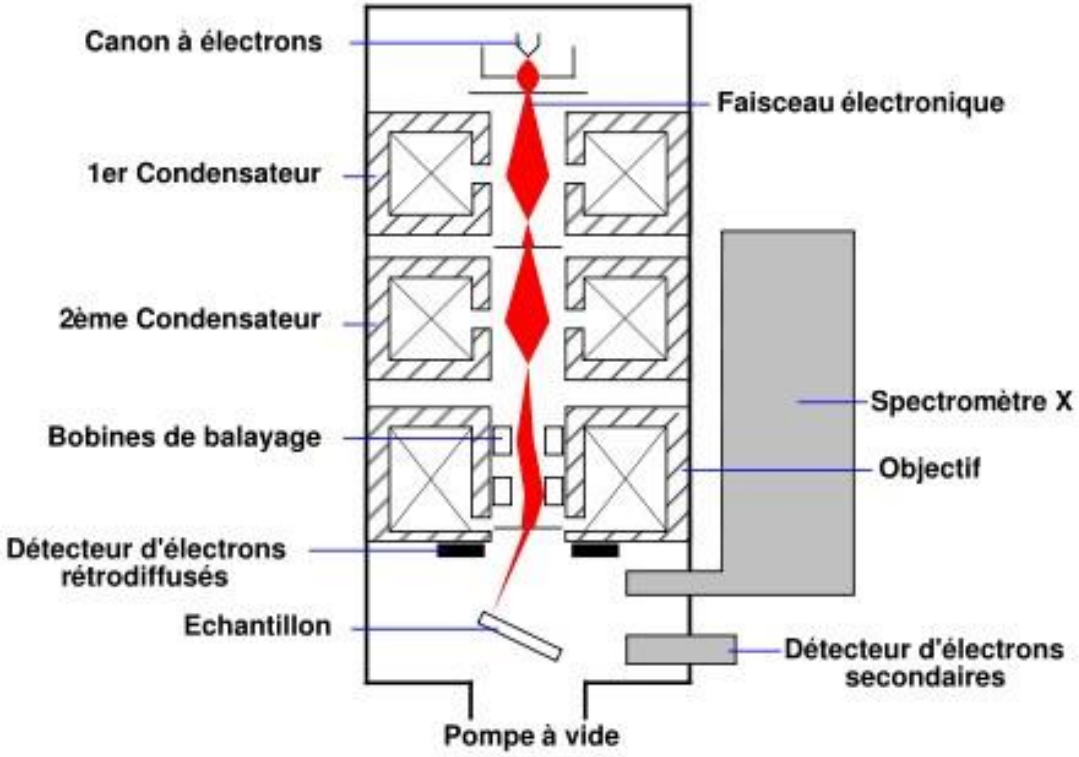




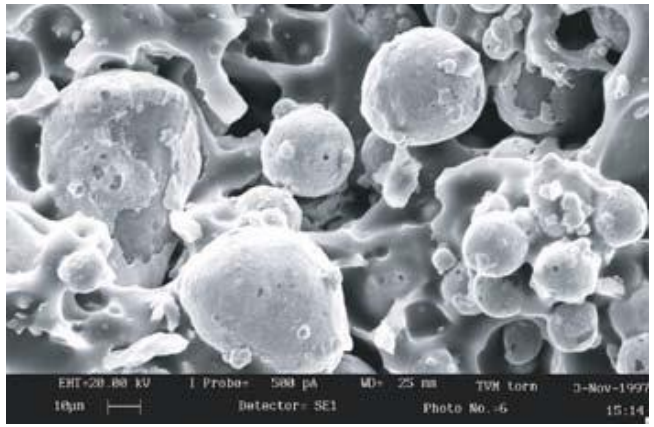


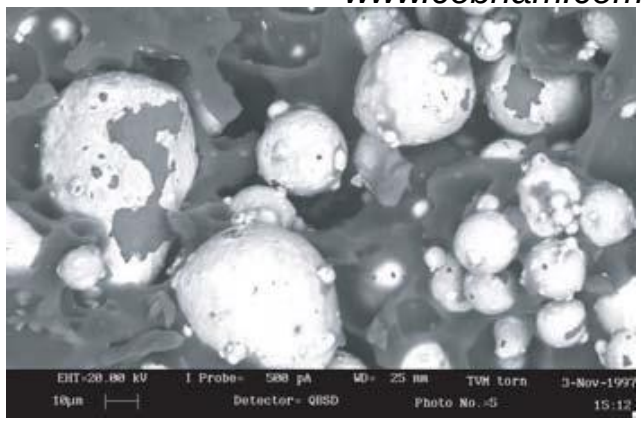
Outils de mesure / visualisation / manipulation

Microscope électronique de balayage



www.cobham.com

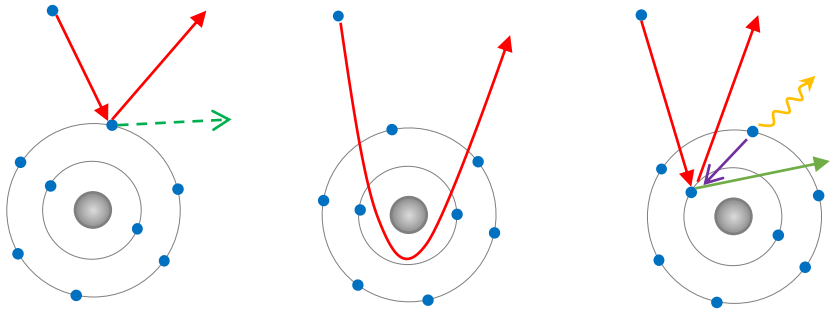




e⁻ secondaires

e⁻ rétrodiffusés

émission RX



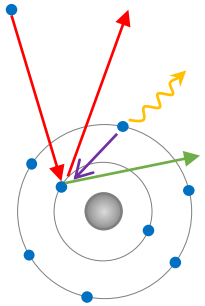
1938 - Manfred von Ardenne : premier MEB de laboratoire

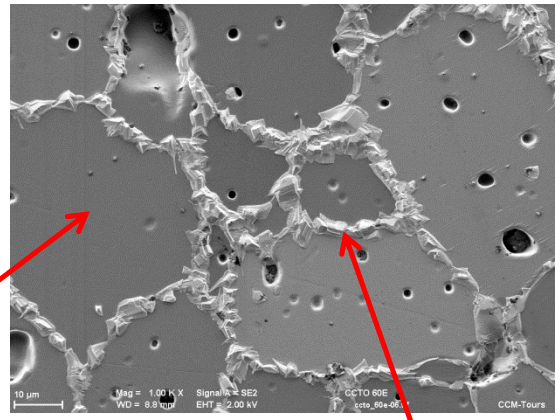
Outils de mesure / visualisation / manipulation

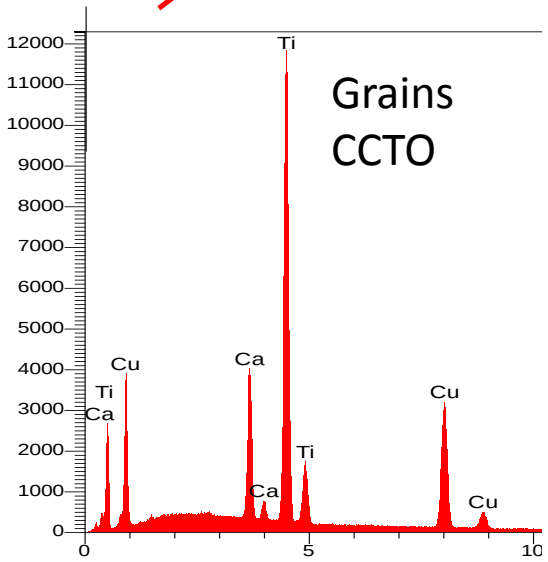
Microscope électronique de balayage : analyse chimique

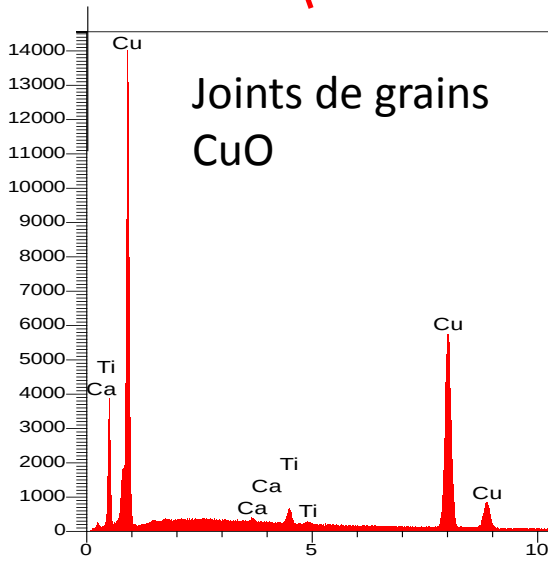
EDX detector

émission RX





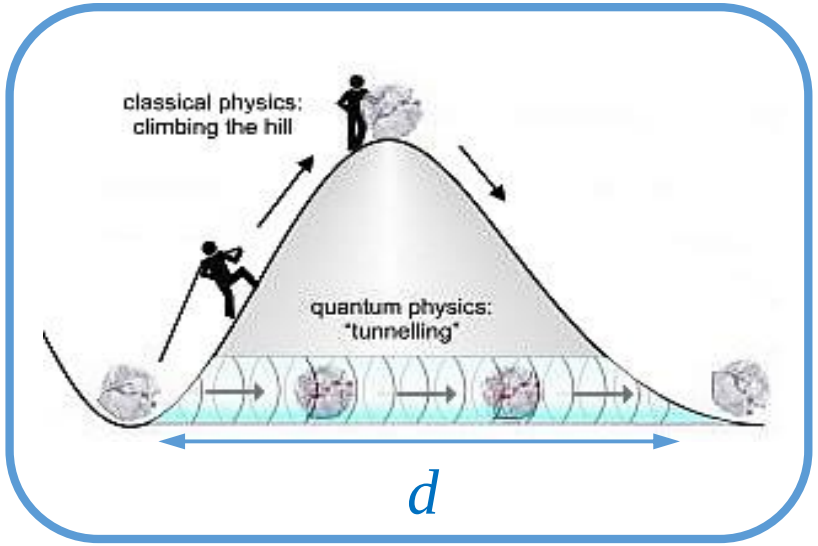


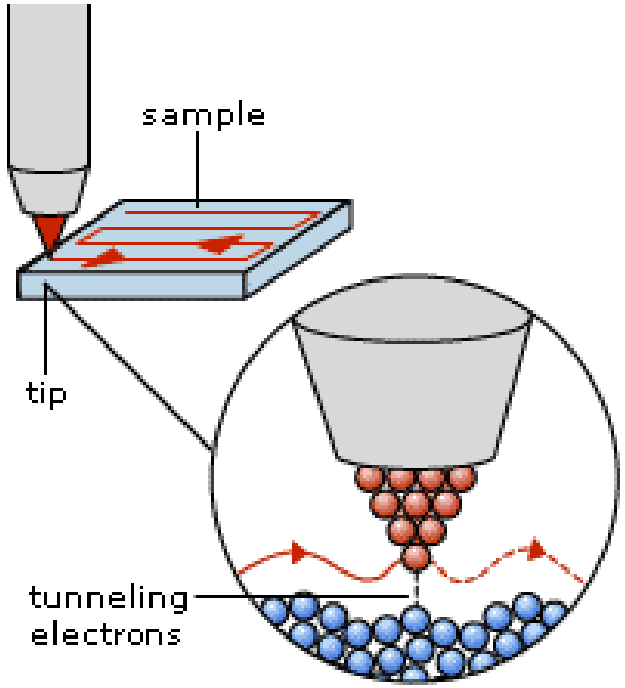


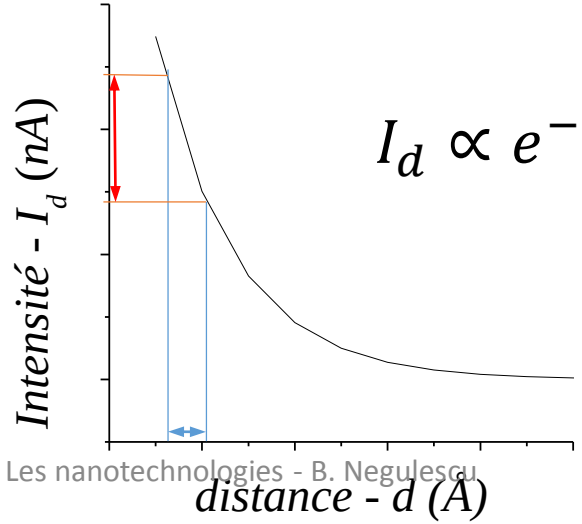
Outils de mesure / visualisation / manipulation

Microscope à effet tunnel

Effet tunnel quantique :
une propriété spécifique aux objets de taille nanométrique!







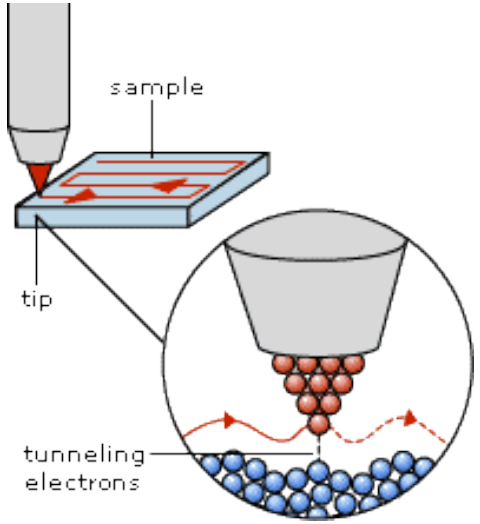
$$I_d \propto e^{-kd}$$

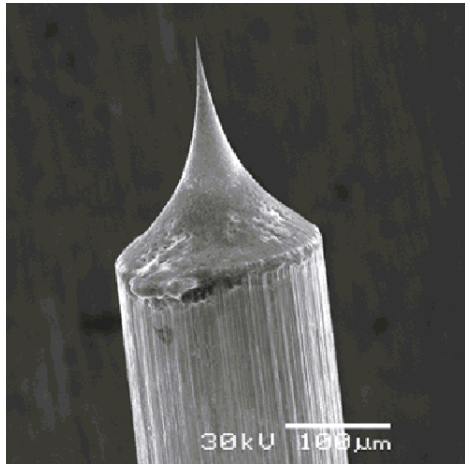
Heinrich Rohrer et Gerd Binnig

Le STM a été developpé en 1981 par Binning, Rohrer et Weibel à IBM Zurich.
En 1986 Rohrer et Binning ont réçu le Prix Nobel de Physique pour cette decouverte, prix partagé avec Ernst Ruska pour ses travaux sur le microscope électronique .

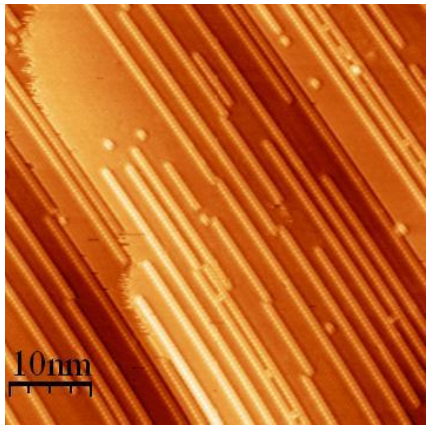
Outils de mesure / visualisation / manipulation

Microscope à effet tunnel

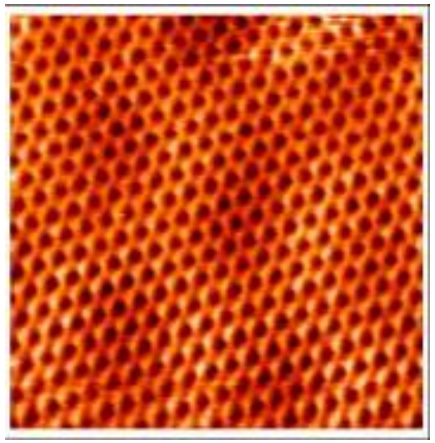




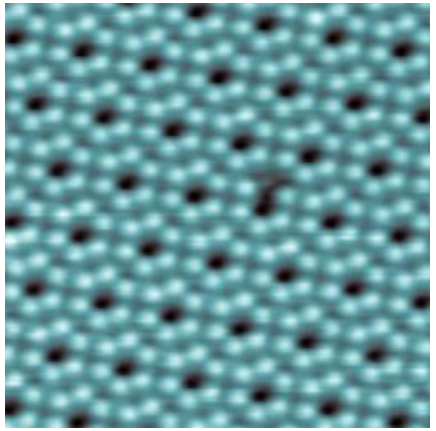
Pointe STM



Nanofils de Si sur surface Ag (110)
(Princeton University)



5nm x 5nm
graphène sur SiC (111)
(Image LPN)

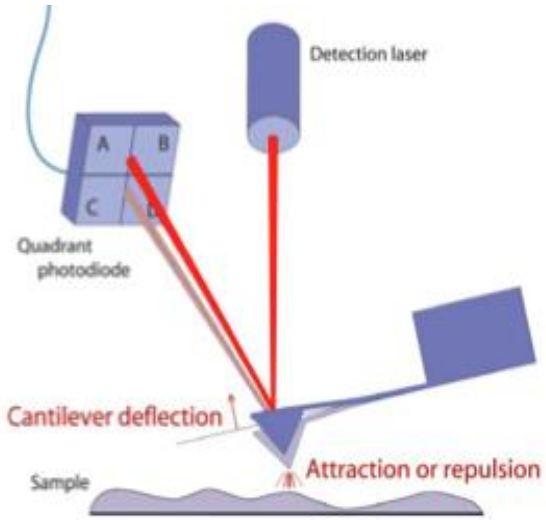


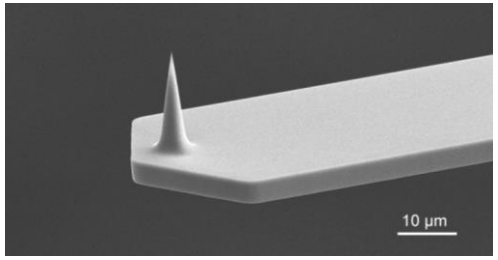
Si (111) surface
(Carnegie Mellon)

Inconvénient : mesure possible seulement sur des surfaces conductrices!

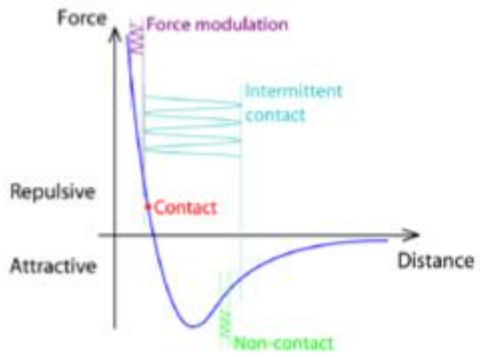
Outils de mesure / visualisation / manipulation

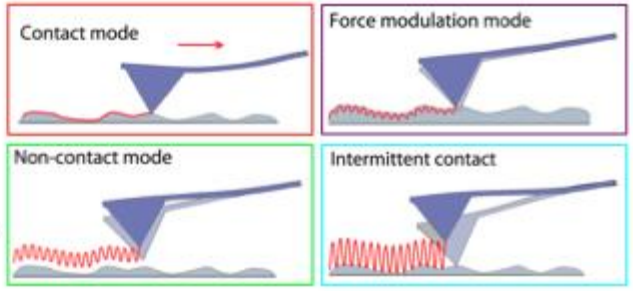
Microscope à force atomique





Exemple de pointe de mesure

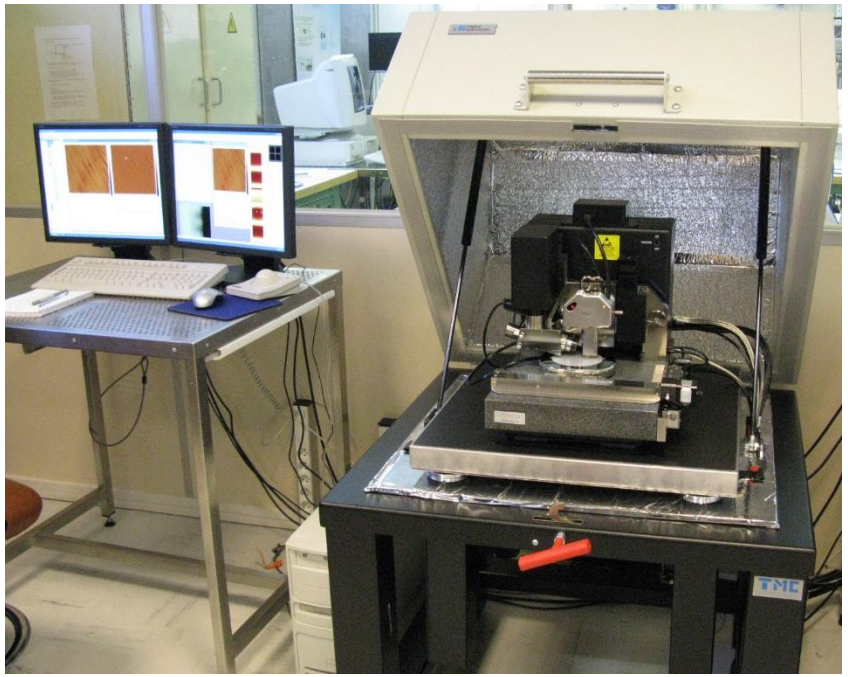


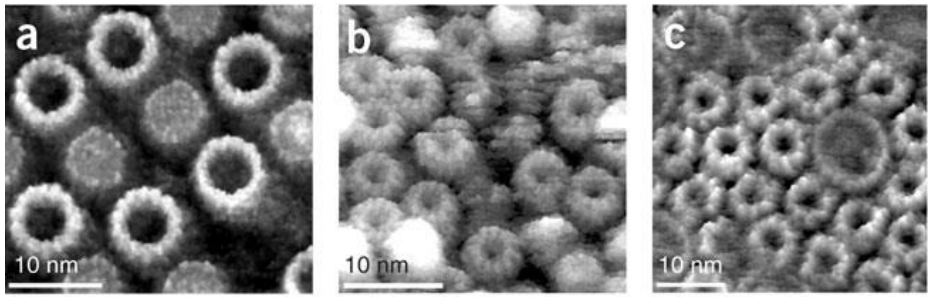


Le AFM a été developé en 1986 par Gerd Binning, Calvin Quate et Christoph Gerber (IBM & Stanford University).
La meme année G. Binning a réçu le prix Nobel pour l'invention du STM

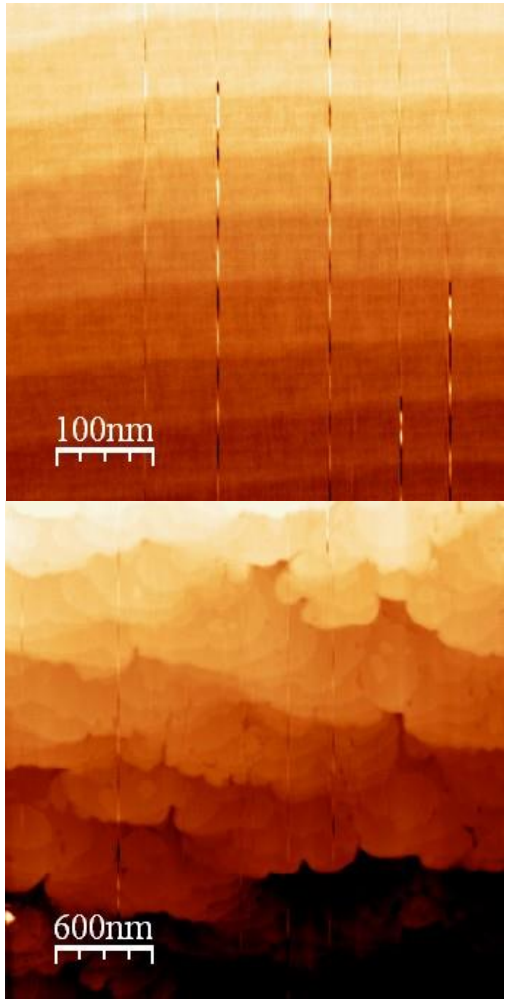
Outils de mesure / visualisation / manipulation

Microscope à force atomique





Atomic force microscopy and spectroscopy of native membrane proteins
Daniel J Müller & Andreas Engel
Nature Protocols 2, 2191 - 2197 (2007)



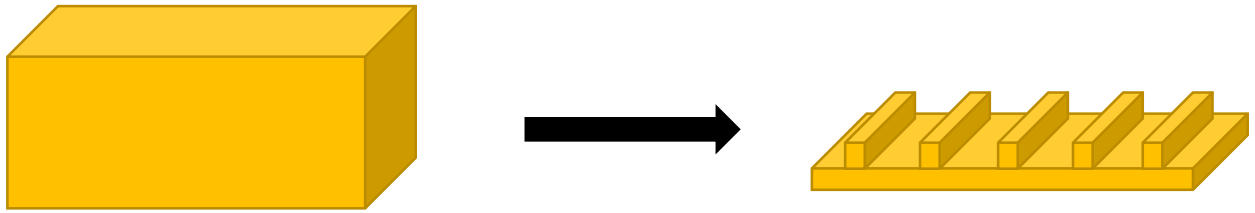
Couche de SrRuO3 sur substrat SrTi03

Nanomatériaux: comment les fabriquer

Miniaturisation de l'électronique => Méthodes descendantes (Top down)

Nouvelles technologies

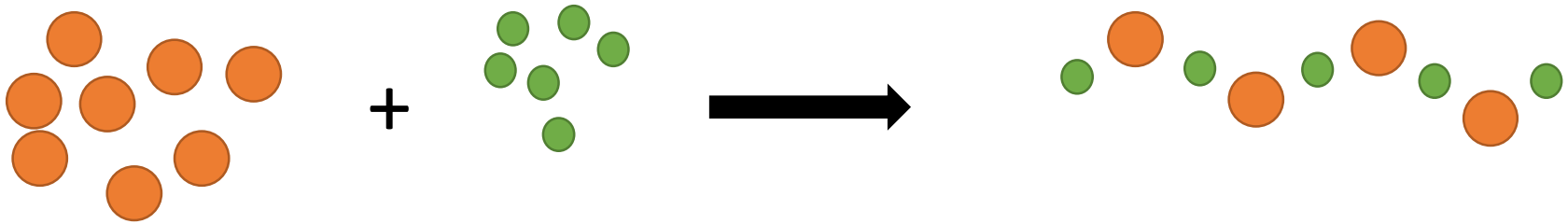
Méthodes physiques & chimiques



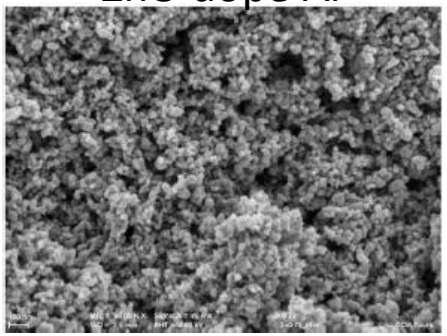
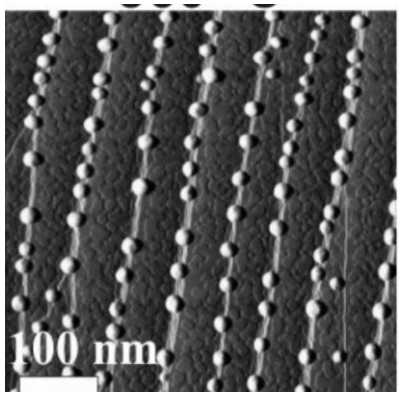
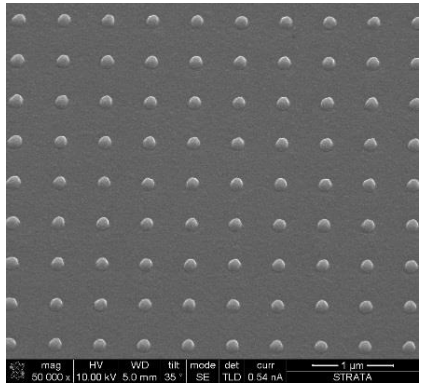
Matériaux aux propriétés émergentes => Méthodes ascendantes (Bottom Up)

Propriétés (optiques, magnétiques, mécaniques, chimiques …) bien définies

Méthodes chimiques & physiques



Nanomatériaux: comment les fabriquer

	Méthodes ascendantes (Bottom Up):	Méthodes descendantes (Top down):
Nano-agrégats	• Pyrolyse • Sol –gel • Condensation en phase vapeur • Précipitation en milieu aqueux	• Broyage ZnO dopé Al 
Nanoparticules organisées	• Evaporation sur substrat  Particules d'Au sur Si(111) (IEF)	• Lithographie & lift-off  Plots d'Al sur Si

Nanomatériaux: comment les fabriquer

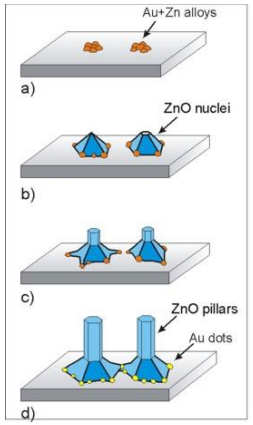
Réseaux des nanotubes

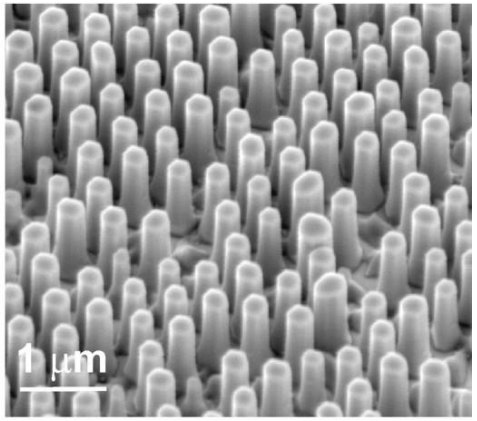
Méthodes ascendantes (Bottom Up):

- Condensation en phase vapeur
- Evaporation
- Dépôt par MBE , ablation laser

…

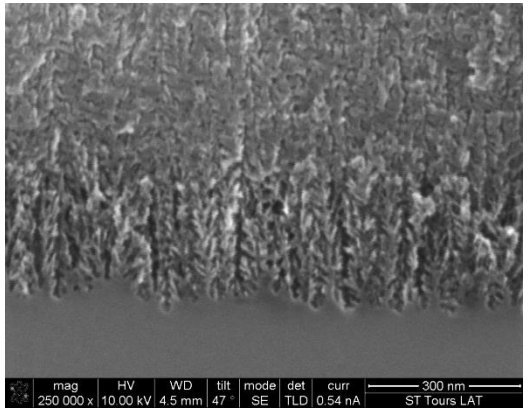
ZnO





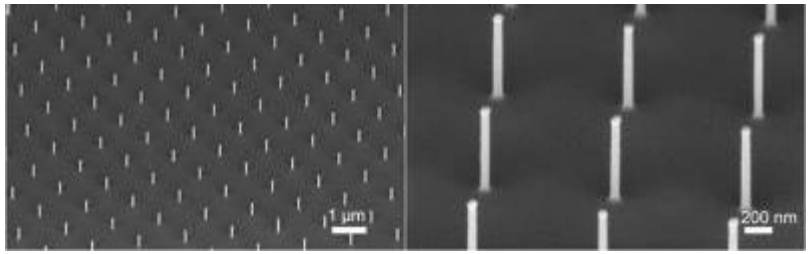
Méthodes descendantes (Top down):

- Gravure chimique



Si poreux

- Lithographie + gravure réactive



Si

Nanomatériaux: comment les fabriquer

Méthodes ascendantes

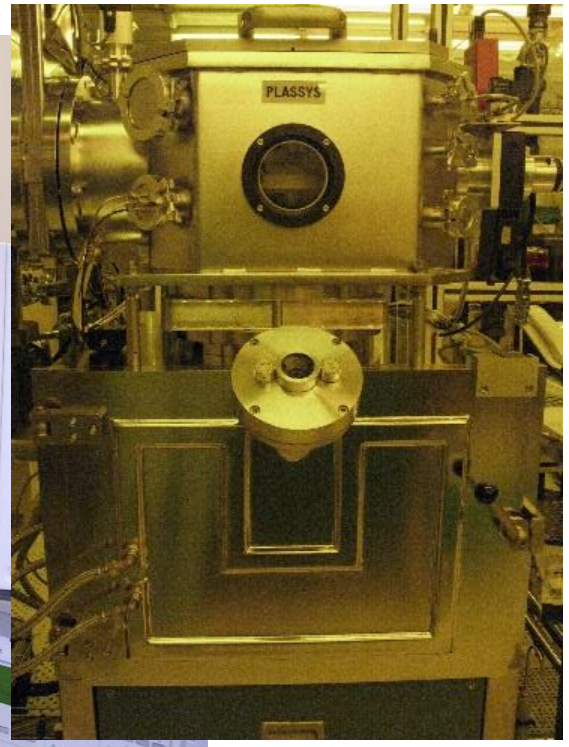
Chimiques :

- Sol –gel
- Electrolyse
- CVD

Physiques :

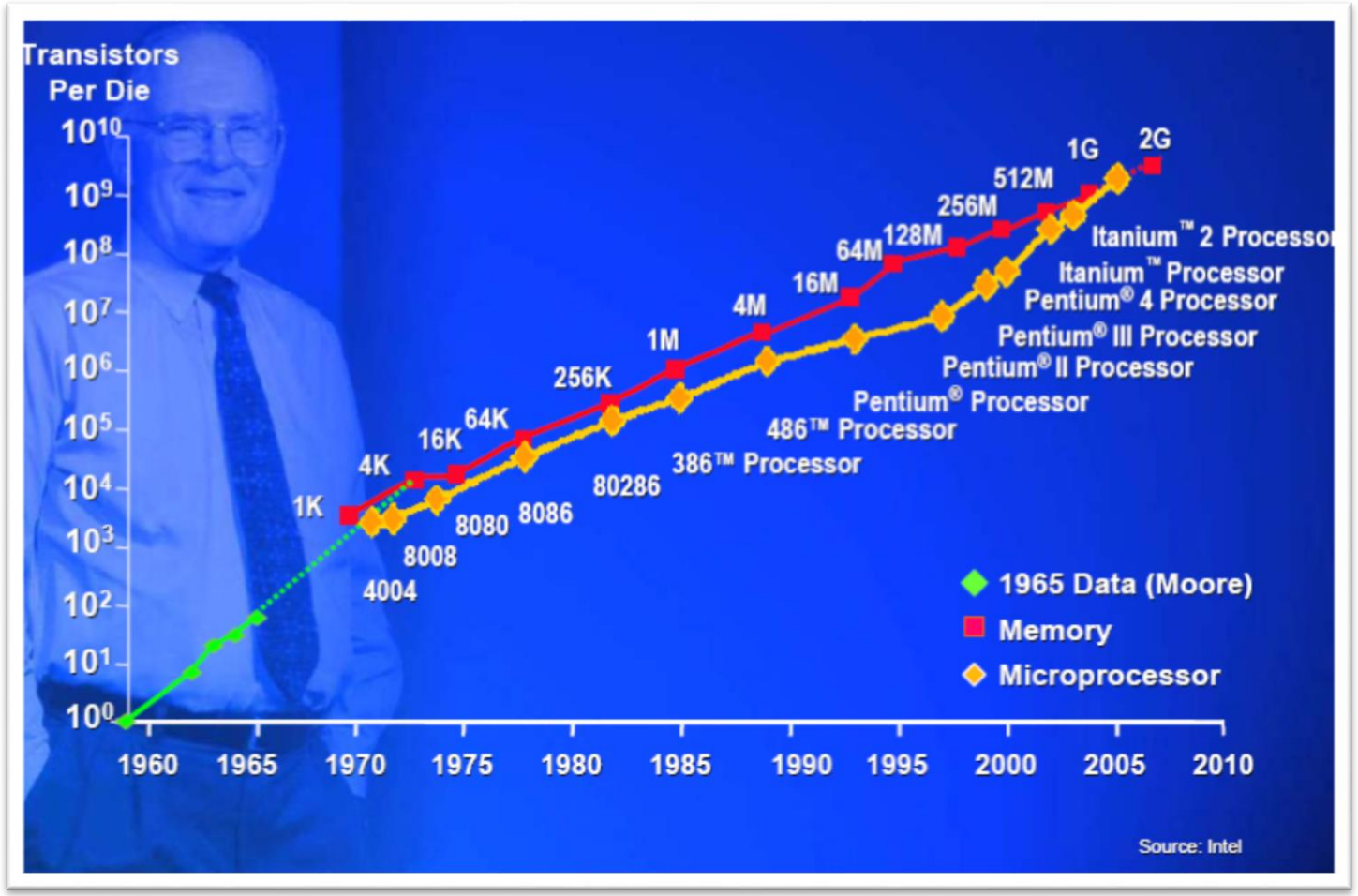
- Pulvérisation
- Evaporation

Couches minces

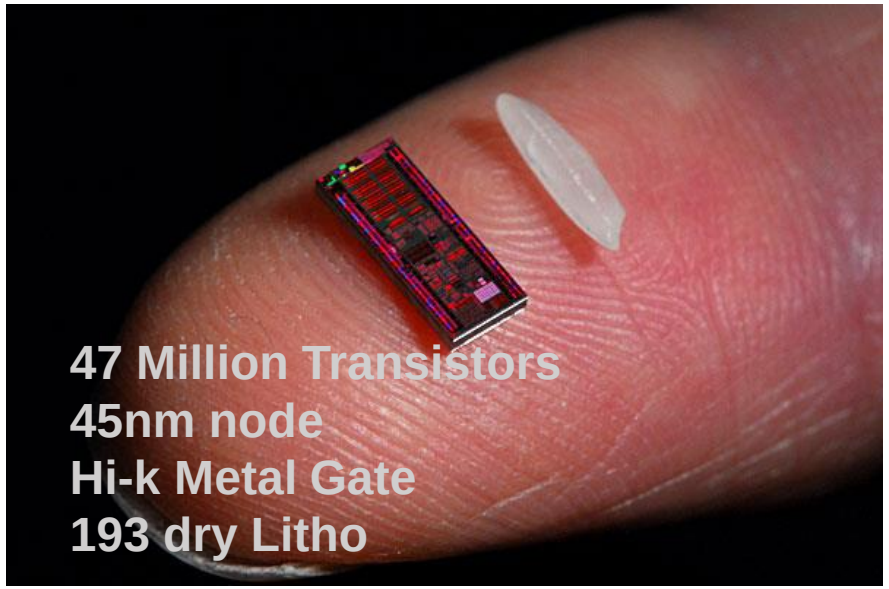


Nanotechnologies & industrie microélectronique

Miniaturisation des composants électroniques



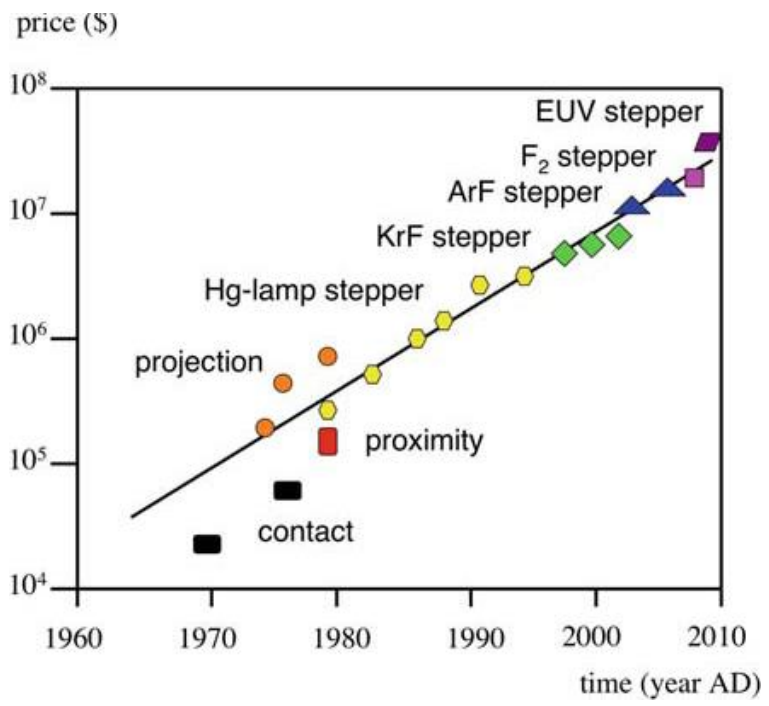
Intel® Atom™ - dual-core



Nanotechnologies & industrie microélectronique

Miniaturisation des composants électroniques

Gordon E. Moore : co-fondateur d'Intel



Première loi de Moore:

Le nombre des transistors dans un circuit intégré double tous les 2 ans.

Transistors de plus en plus petits et denses.

- Design sophistiqué
- Technologie de fabrication complexe

Deuxième loi de Moore:

Le cout de fabrication des circuits intégrés double tous les 3 ans.

2011 : technologie 22 nm (1/2 distance entre 2 objets identiques sur la plaquette)

3D Tri-gate transistor technology

Nanotechnologies & industrie microélectronique

La salle blanche: un environnement sans particules

L’air est filtré et entièrement renouvelé 10 fois par minute. Il contient 100 000 à 1 million de fois moins de poussières que l’air extérieur.

Nanotechnologies & industrie microélectronique

Silicium
le matériau pour la microélectronique !

Barreau monocristallin de Si

Plaquettes de Si

Opérations usuelles

Lithographie: reproduire dans une résine photosensible le dessin des circuits à réaliser.
Dépôt: couvrir la surface du silicium des couches conductrices ou isolantes : oxydes, nitrures, tungstène, aluminium, ….
Gravure: enlever de la matière à la plaquette pour réaliser un motif
Traitement thermique: chauffage (700 à 1200°C), pour réaliser des couches d'oxydes ou cristalliser des certaines couches , ….
Dopage: introduire dans le silicium les atomes qui vont modifier sa conductivité

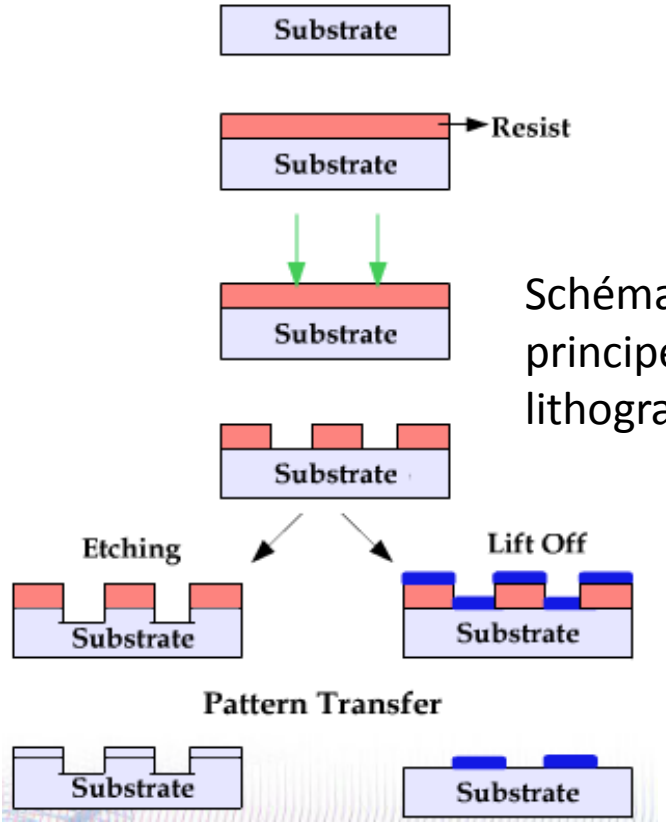
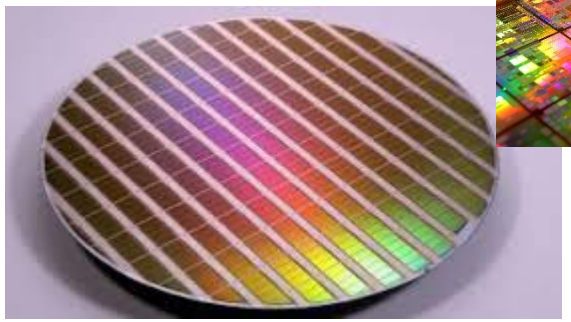
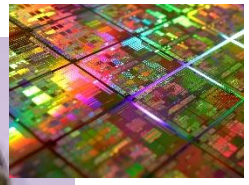


Schéma de principe de la lithographie



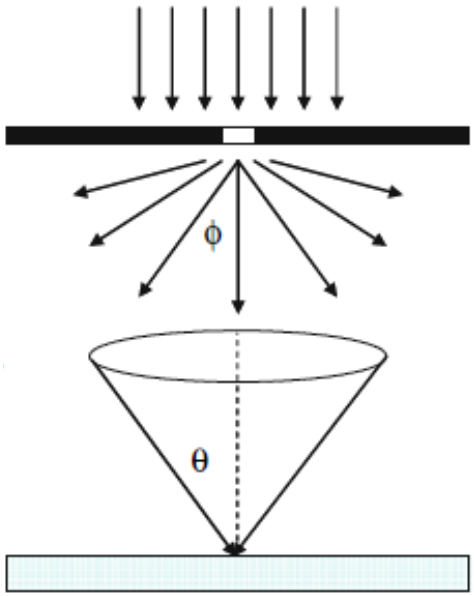


Nanotechnologies & industrie microélectronique

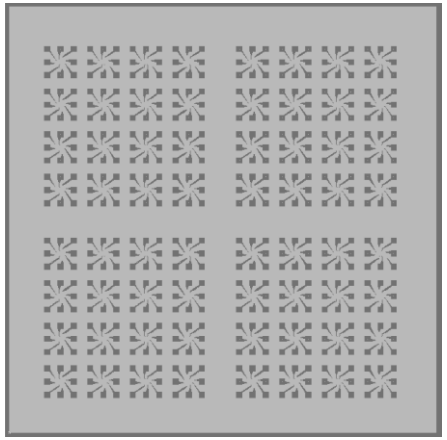
Lithographie optique

Dimension critique :

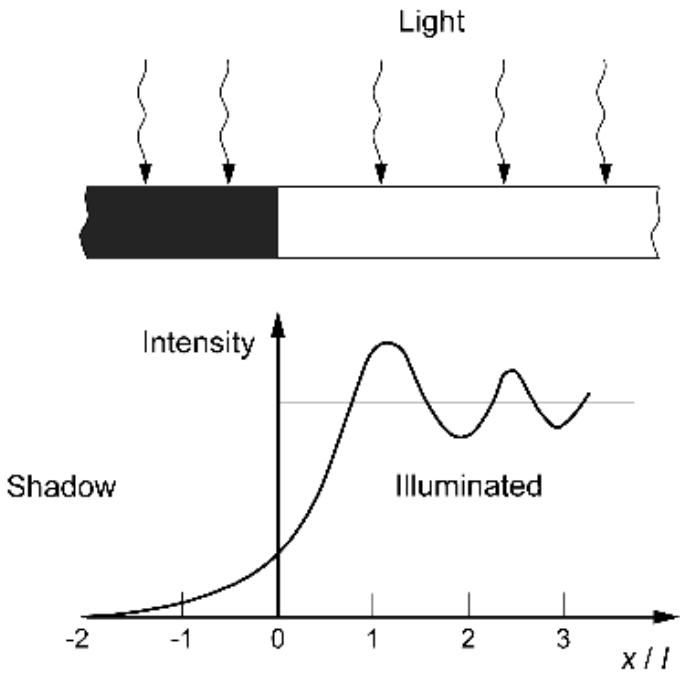
$$\mathrm{d} = k\frac{\lambda}{NA} = k\frac{\lambda}{n\sin(\theta)}$$

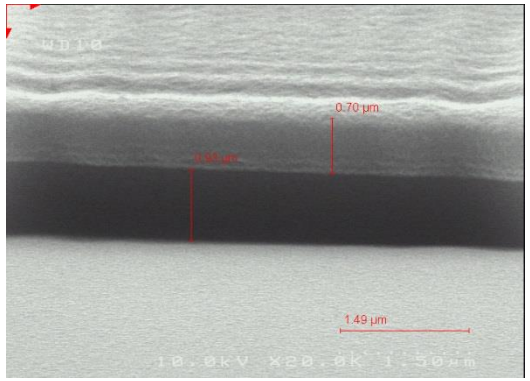


Masque



Diffraction au bord d'un motif





Nanotechnologies & industrie microélectronique

Lithographie optique

Dimension critique :

$$d = k\frac{\lambda}{NA} = k\frac{\lambda}{n\sin(\theta)}$$

Diminuer la taille des structures lithographiées:

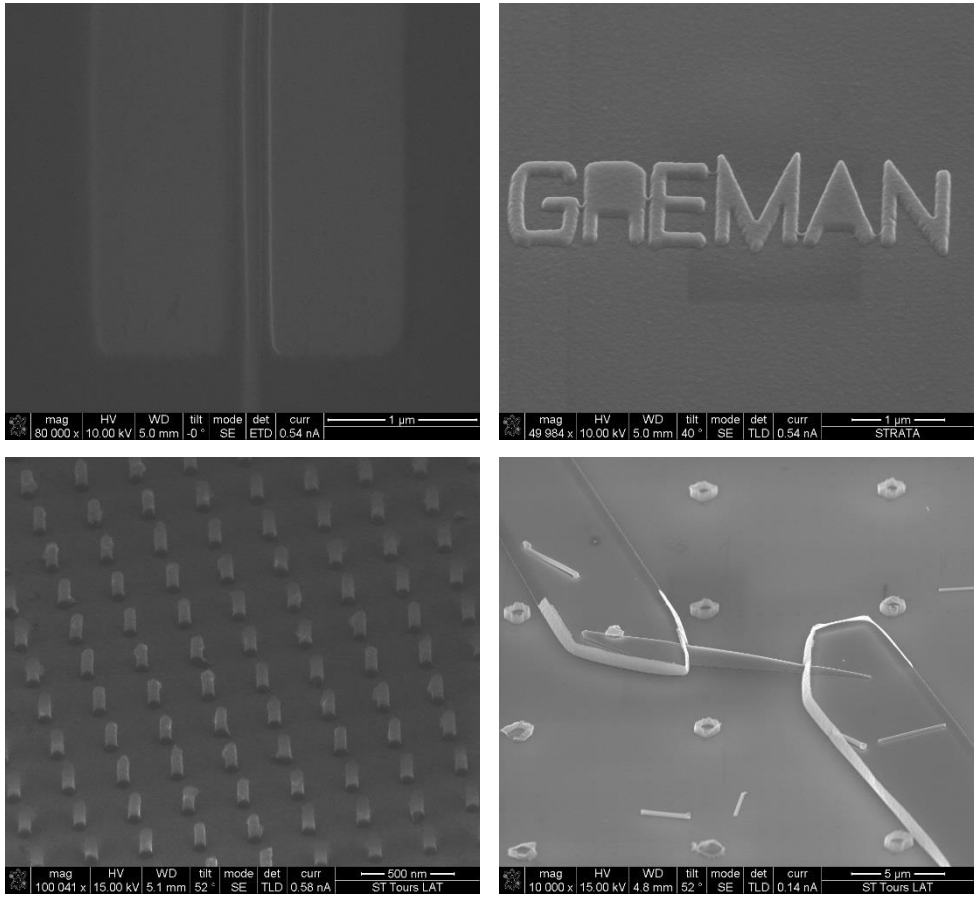
1. Diminuer la longueur d'onde
2. Augmenter l'indice optique
3. Réduire le facteur de proportionnalité k (design des masques)

Technique	Longueur d'onde	Dimension minimale	Observations
G line	434 nm	1000 nm	
I line	365 nm	350 – 1000 nm	
Deep UV	248 nm (KrF excimer laser)	180 – 350 nm	
	193 nm (ArF excimer laser)	22 – 180 nm	En immersion
Vacuum UV	157 nm (F2 laser)	70 nm	Pas utilisé (nouvelles résines, lentilles , ….)
Extreme UV	13 nm	< 32 nm	En développement
X ray	1 nm		

Prix estimé d'une ligne de fabrication EUV : 50 Millions de dollars

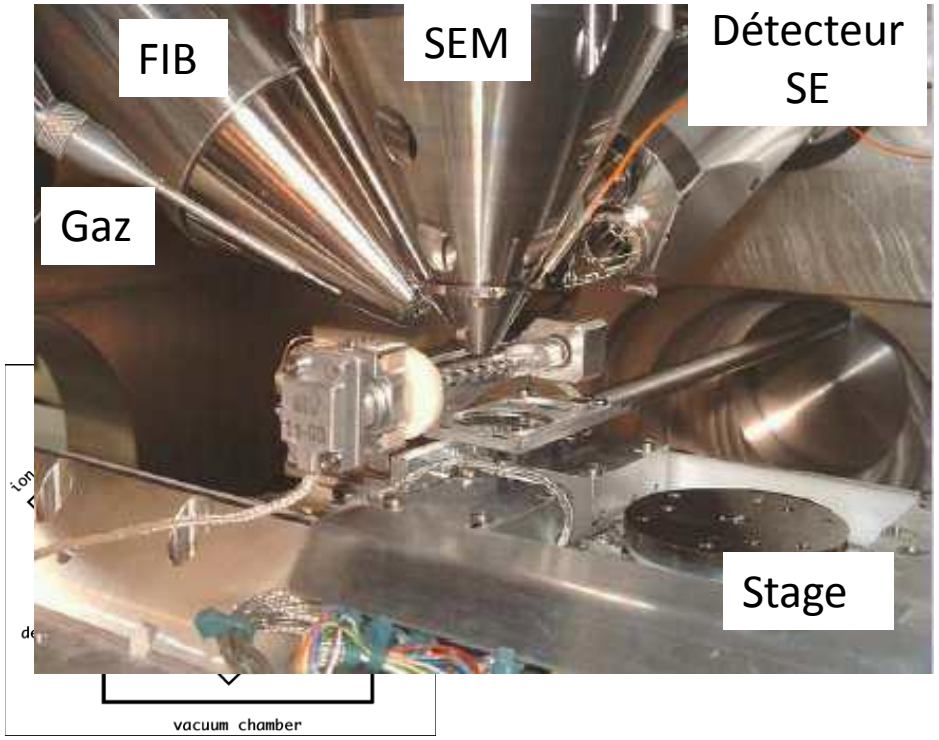
Lithographie par faisceau électronique

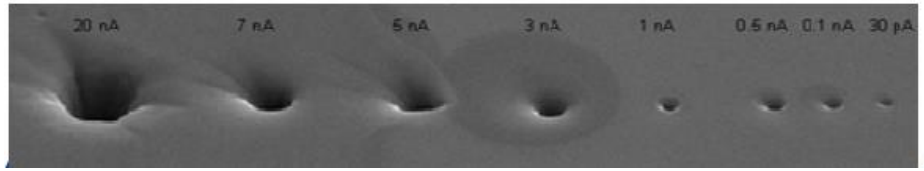
- Avec un microscope électronique de balayage on peut focaliser les électrons jusqu'à obtenir un faisceau de quelques nm.
- On utilise une résine sensible aux électrons
- La surface à écrire est balayé par le faisceau électronique

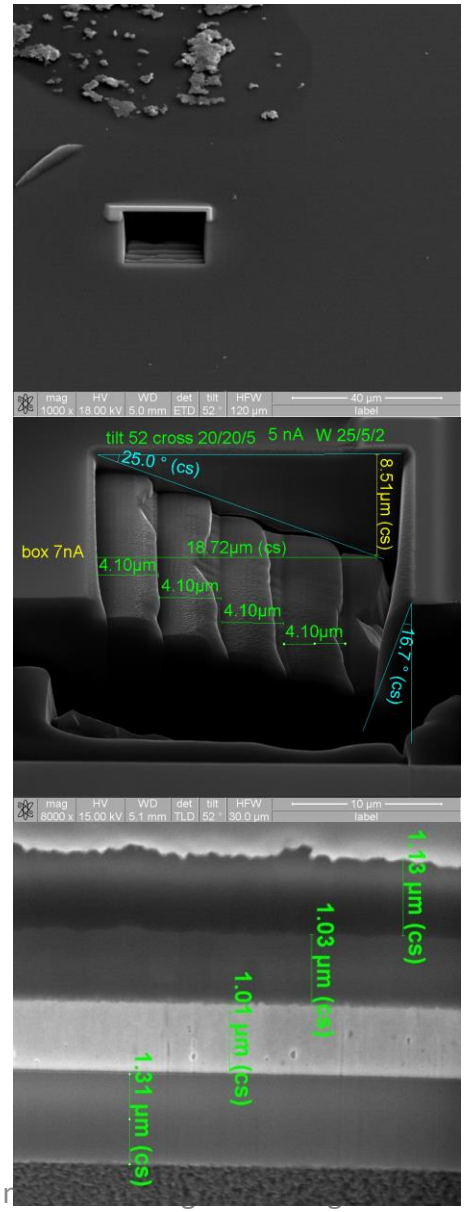


Lithographie par faisceau ionique

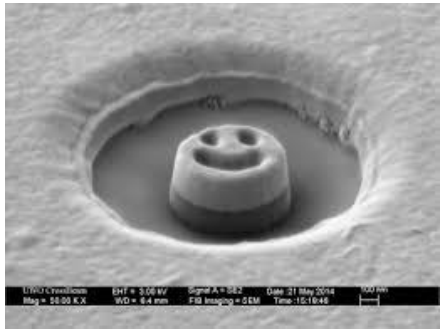
Utilisé comme moyen d'analyse

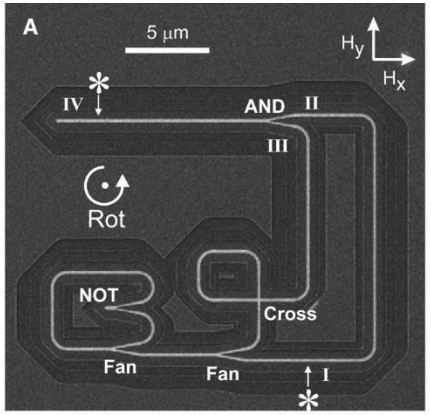






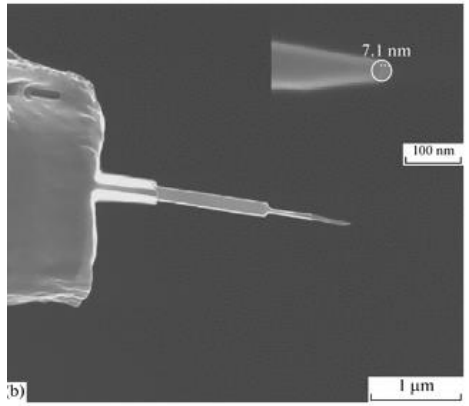
…. ou pour lithographier





Science 9 September 2005:
Vol. 309 no. 5741 pp. 1688-1692

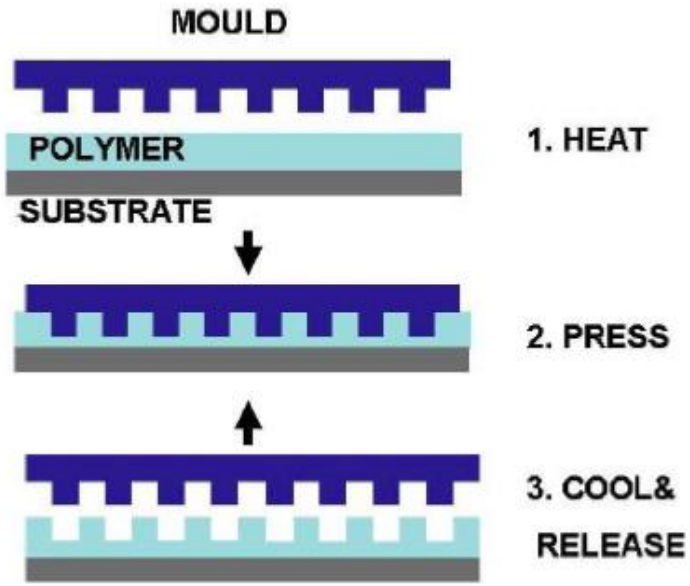
… ou pour fabriquer les points STM

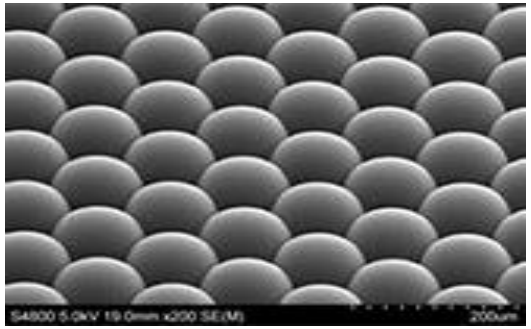


Russian Microelectronics 2012:
Vol. 41 pp. 41 - 52

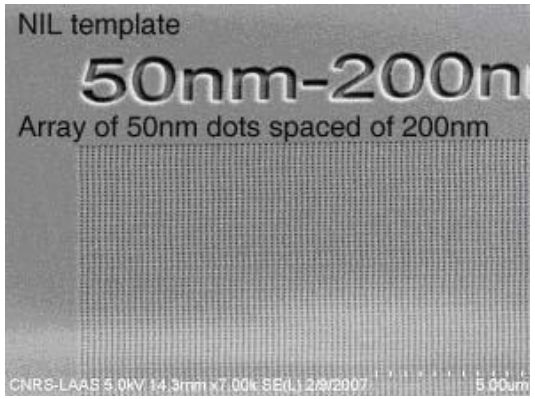
Lithographie par réplication : nanoimprint

Principe de fonctionnement

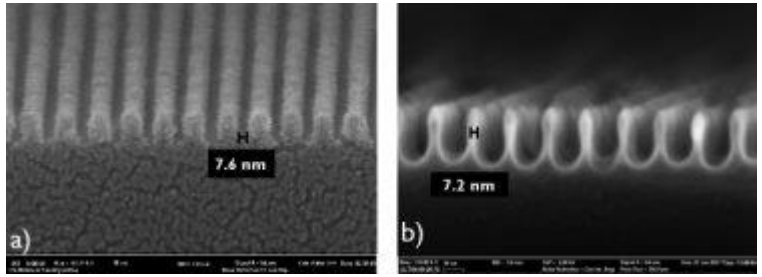




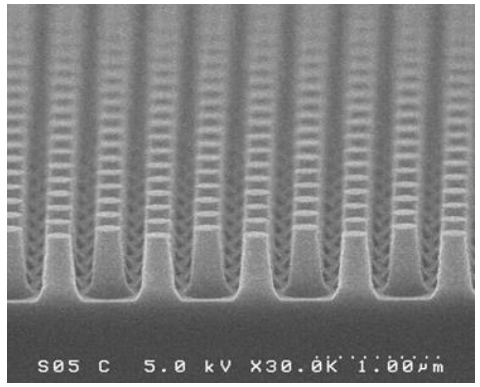
Martini Tech



LAAS - CNRS



Berkley National Laboratory



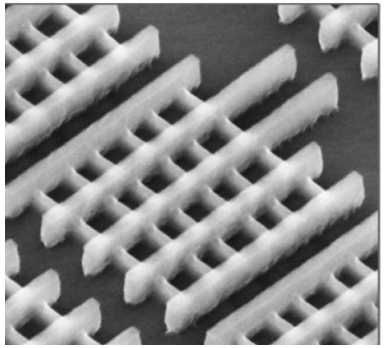
SCIVAX

Nanotechnologies et industrie microélectronique

Limites à la miniaturisation (10 – 20 nm)

- Limites physiques
- Limites technologiques
- Limites économiques

22 nm Tri-Gate Transistors



Nanoélectronique (More than Moore)

- Spintronique: manipulation du spin de l'électron à la place de la charge
- Photonique: utilisation des photons à la place des électrons (cristaux photoniques)
- Electronique moléculaire (auto-assemblage)

Bibliographie

- Nanotechnology and nanoelectronics. Materials, devices and measurement techniques, W.R.Fahrner, Ed Springer, 2005
- Nanoscale devices. Fabrication, functionalization and Accessibility from the macroscopic world, G.F.Cerofolini, Ed Springer, Nanoscience and technology Series, 2009
- Nanostructures – Fabrication and Analysis, H.Nejo, Ed Springer, Nanoscience and technology Series, 2005
- Nanosciences et nanotechnologies, Edition Belin
- Nanofabrication. Priciples, Capabilities and Limits, Zheng Cui, Springer, 2008
- Molecular Machines and Motors, J.P.Sauvage, 99 , Structure and Bonding, Ed. Springer, 2001
- Machines moléculaires, Giovanni Cappello, Reflets de la Physique, n°13
- Nanomatériaux – Propriétés et applications, Paul Costa, Techniques de l'ingénieur, nm3011 (10/12/2001)
- Les nanotechnologies: du fondamental aux applications, Michel Wautelet , Techniques de l'ingénieur, nm112 (10/10/2004)
- http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html
- http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/Rapport_public_format_final_20131125.pdf
- http://www.intel.com