



# Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE MASTER

**Filière : Physique**  
**Option : Physique des matériaux**


THÈME : ETUDE DU GREFFAGE DE FONCTIONS  
ORGANIQUES SUR LES SURFACES DE SILICIUM  
POUR DES APPLICATIONS EN BIOTECHNOLOGIES

Soutenu le : 30/06/2018

Préparé par : BENMEKIDECHE Imad

Devant le jury :

<b>Président :</b> Dr. DAOUD Salah	MCA	Université de BBA
<b>Rapporteur :</b> Dr. BENMOUHOU B Chafia	MCB	Université de BBA
<b>Co-Rapporteur:</b> Dr. BENKARA NAdjima	MCB	Université de BBA
<b>Examineur :</b> Dr. LABGAA Noudjoud	MCB	Université de BBA



*Je dédie cet humble et modeste travail avec grand amour,  
sincérité et fierté:*

*A mes adorables parents Djahida et kheloufi, source de tendresse, de  
noblesse et d'affection. qui m'ont toujours encouragé durant mes  
années d'étude.*

*A mes chers frères Nabil, Abderrahmen, Mounir, Youcef, Nasr  
eddine.*

*A mes chère sœurs Wided, Samia, Amina, Hannan. En témoignage  
de la fraternité, avec mes souhaits de bonheur, de santé et de  
succès.*

*A tout ma famille Benmekideche et Allouani.*

*A mes chère amis Bilal, Hichem, Guessoum, Abd elmalek, Morad,  
Lahcen, Borhan, Moumen, Djarir, Ederradji, Hossem, Imad,  
Momen, Yacine, Halim, Hocine, Hamza, Zine elabidine, Farid,  
Mounir.*

*A mes chère collègues Kawthar, Souhila, Nawal, Aicha, Hind,  
Fatma, Chahra, Khadija, Yassmina, Khalisa, Radia.*

*Et tout les étudiants 2<sup>ème</sup> années mastère physique.*

***IMAD***

# *Remerciements*

Premièrement, je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon mémoire.

La grand merci à mon encadreur Dr. **BENMOHOUB CHAFIA** pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continuel tout le long de la réalisation de ce mémoire, et qui n'a pas cessé de me donner ses conseils et remarques.

Je tiens à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire et spécifiquement **DR. BENKARA NADJIMA ET KEBIR HADDA** et ainsi à tous ceux qui nous ont aidé, de près ou de loin, à accomplir ce travail.

Je remercie Monsieur **DAOUED SALEH** pour l'attention qu'il a manifesté à ce travail et de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je souhaite également remercier **DR. LABGAA NOUDJOU** d'avoir accepté d'être UN examinatrice de ce modeste travail.

Je tiens vivement à exprimer mes remerciements à mes camarades **Soufiane, LAHCEN, BORHAN, Oussama et Rachid...** pour l'aide précieuse qu'ils n'ont cessé de m'apporter tout le long de ce travail à travers leurs conseils et leur soutien, et toutes les autres personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants du Filière de **PHYSIQUE** qui ont attribué à ma formation.

# Table des matières

*Dédicaces*

Remerciements

Table des matières .....	i
Liste des figures.....	iii
Liste des tableaux .....	v
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 Etat de l'art des procédures de greffage organique sur la surface de silicium .....	3
1.1 Généralités sur le silicium .....	3
1.1.1 La structure cristalline de silicium .....	3
1.1.2 Les différents types de silicium.....	4
1.2 Fonctionnalisation des surfaces .....	8
1.2.1 Fonctionnalisation directe .....	8
1.2.2 Fonctionnalisation indirecte .....	10
1.3 Les procédés de greffage organique sur le silicium .....	12
1.3.1 Les procédés chimiques .....	13
1.3.2 Procédés électrochimiques .....	13
1.3.3 Procédés photochimiques: hydrosilylation photochimique.....	14
1.4 Conclusion .....	14
Chapitre 2 Phases de préparation de la surface de silicium .....	16
2.1 Sources de contamination.....	16
2.1.1 Procédés .....	16
2.1.2 Environnement .....	16
2.2 Effet des contaminants.....	17
2.2.1 Effet des métaux.....	17
2.2.2 Effet des composés organiques .....	17
2.2.3 Effet des anions .....	17
2.2.4 Effet de la rugosité .....	17
2.3 Mécanismes de retrait des contaminants .....	18

2.3.1	Retrait des particules .....	18
2.3.2	Retrait des métaux .....	20
2.3.3	Retrait des composés organiques .....	20
2.3.4	Retrait de la rugosité .....	21
2.3.5	Caractérisation de la contamination .....	21
2.4	Les techniques de préparation de la surface du silicium .....	22
2.4.1	Techniques chimiques de préparation des surfaces.....	22
2.4.2	Techniques physique de préparation .....	26
2.4.3	Limitation des techniques physiques.....	29
2.4.4	Caractérisation du silicium après traitement. ....	30
2.5	Conclusion.....	33
<b>Chapitre 3 Mécanisme de fonctionnalisation du silicium.....</b>		<b>35</b>
3.1	Introduction .....	35
3.2	Caractéristiques de la surface à traiter .....	35
3.2.1	La mouillabilité .....	36
3.2.2	Angle de contact.....	37
3.2.3	Réalisation de l'expérience de l'angle de contact .....	37
3.3	Silanisation .....	38
3.3.1	Principe.....	39
3.3.2	Définition d'un organosilane.....	40
3.3.3	Paramètres influençant la silanisation .....	42
3.3.4	Sélection des silanes pour la modification de surface.....	45
3.3.5	Processus de Silanisation par (3-Aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) .....	48
3.4	Caractérisation des surfaces de silicium greffé .....	51
3.4.1	Par angle de contact.....	51
3.4.2	Caractérisation FTIR du silicium après greffage à l'APTES .....	51
3.5	Applications en Biotechnologie : Les biocapteurs .....	52
3.5.1	Définition .....	53
3.5.2	Les bio-récepteurs .....	53
3.5.3	Les transducteurs.....	53
3.6	Conclusion.....	53
<b>Conclusion générale.....</b>		<b>55</b>
<b>Annexe A.....</b>		<b>58</b>
<b>Références bibliographique.....</b>		<b>60</b>

Resumé

## Liste des Figures

### Chapitre 1: Etat de l'art des procédures de greffage organique sur la surface de silicium

<b>Figure 1.1</b> - Réseau diamant du silicium construit à partir de deux réseaux CFC imbriqués. Un atome de silicium forme 4 liaisons covalentes créant un tétraèdre.....	4
<b>Figure 1.2</b> - structure cristallographique du silicium monocristallin.....	4
<b>Figure 1.3</b> - présent un lingot de silicium monocristallin.....	5
<b>Figure 1.4</b> - orientation cristallographique d'une plaquette de silicium.....	5
<b>Figure 1.5</b> - la méthode de zone fondue.....	6
<b>Figure 1.6</b> - vue climatique des orientations cristallographiques (a) monocristallin(b) poly cristallin.....	6
<b>Figure 1.7</b> - vue schématique sur la structure multi cristalline.....	7
<b>Figure 1.8</b> - Vue schématique de l'arrangement atomique de la structure amorphe du silicium.....	7
<b>Figure 1.9</b> - Réaction de silanisation d'un alkoxy silane avec les silanols de surface, représentation adaptée de Kessel et al. [19]. Et Sagiv [20].....	10
<b>Figure 1.10</b> - Mécanisme proposé par Chidsey et al. [27] du greffage des alcènes sur une surface de silicium hydrogéné, en présence d'un initiateur radicalaire.....	12

### Chapitre 2: Phase de la préparation de la surface de silicium

<b>Figure 2.1</b> - Mécanismes de retrait des particules pour les procédés de nettoyage à une ou deux étapes.....	19
<b>Figure 2.2</b> - Croissance des bulles de cavitation dans un champ alternatif de pression acoustique..	21
<b>Figure 2.3</b> - Diminution des grands pics de rugosité sur un substrat de silicium plongé dans un bain d'ozone dissous à 20°C. Mesurée par microscope à force atomique: AFM.....	21
<b>Figure 2.4</b> - Dissolution du silicium : deux mécanismes mis en jeu : voie chimique dissolution anisotrope (en haut) et électrochimique, dissolution isotrope (en bas).....	23
<b>Figure 2.5</b> - Dispositif expérimental de base pour l'étude expérimentale du procédé de nettoyage par laser.....	27
<b>Figure 2.6</b> - procédé au nettoyage des surfaces par lasma.....	28

<b>Figure 2.7-</b> procédé au nettoyage des surfaces par plasma oxygène.....	29
<b>Figure 2.8-</b> mise en évidence par polarisation du faisceau infrarouge de l'orthogonalité de la liaison Si-H par rapport à la surface de silicium (111).....	30
<b>Figure 2.9-</b> Spectres ATR-FTIR des siliciums hydrogénés dans NH <sub>4</sub> F (a) et HF (b), prise à la fois en polarisation p (bleu) et s (rouge).....	31
<b>Figure 2.10-</b> Observations en microscopie optique à fond noir d'une surface de Si irradiée par une impulsion laser.....	32
<b>Figure. 2.11-</b> Efficacité d'enlèvement des particules de SiO <sub>2</sub> de rayon R = 250 nm sur substrat de Si par les sources ArF.....	33

### **Chapitre 3: Mécanisme de fonctionnalisation du silicium**

<b>Figure 3.1 -</b> Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide. u étant le vecteur unitaire.....	36
<b>Figure 3.2 -</b> Expérience de l'angle de contact réalisée en laboratoire.....	38
<b>Figure 3.3-</b> (a) Pont siloxane et (b) groupe silanol.....	39
<b>Figure 3.4 -</b> Schéma d'une réaction de silanisation. Les silanols en surface réagissent avec un organosilane trifonctionnel où EtO est le groupement fonctionnel pouvant réagir avec les silanols et R le groupement organique à fixer.....	39
<b>Figure 3.5-</b> Les différentes fonctionnalités des organosilanes.....	40
<b>Figure 3.6 -</b> Réactions d'hydrolyse et d'homocondensation des organosilanes trifonctionnels dans le cas où X = OR.....	41
<b>Figure 3.7-</b> Schéma représentatif de la réaction d'hétérocondensation d'un organosilane à la surface d'un substrat dans le cas où X = OR.....	42
<b>Figure 3.8 -</b> Organigramme des paramètres influençant la réaction de silanisation.....	43
<b>Figure 3.9 -</b> Nature chimique de l'(Aminopropyl)triéthoxysilane (APTES).....	48
<b>Figure 3.10-</b> Spectre IR du silicium oxydé.....	49
<b>Figure 3.11 -</b> Silanisation de silicium par L'APTES (3-aminopropyl)triéthoxysilane).....	50
<b>Figure 3.12 -</b> Photographie d'une goutte d'eau (3µL) déposée sur la surface du Si après greffage à l'APTES.....	51
<b>Figure 3.13 -</b> Spectre FTIR d'une surface de silicium. a) Avant modification. b) Après oxydation avec piranha. c) Après greffage à l'APTES.....	52

# Liste des Tableaux

## Chapitre 2: Phase de préparation de la surface de silicium

<b>Tableau 2.1</b> -Exemple de mise en œuvre du nettoyage piranha HF.....	24
<b>Tableau 2.2</b> -Exemple de mise en œuvre du nettoyage RCA.....	25

## Chapitre 3: Mécanisme de fonctionnalisation du silicium

<b>Tableau 3.1</b> - les différents types commerciaux de Silane.....	40
<b>Tableau 3.2</b> - Influence du milieu réactionnel sur les réactions d'hydrolyse, d'homocondensation et d'hétérocondensation (+ signifie que la réaction est favorisée et – signifie que la réaction est défavorisée).....	44
<b>Tableau 3.3</b> - Sélection des substrats selon l'efficacité du silane.....	46
<b>Tableau 3.4</b> - Paramètres de greffage rencontrés dans la littérature lors de la silanisation des substrats par des organosilanes.....	47



# **Introduction générale**

La fonctionnalisation des surfaces est un domaine de recherche en constante expansion. Elle consiste à ajouter de nouvelles fonctions aux surfaces des substrats telles que la résistance à l'adhésion cellulaire ou la détection spécifique d'espèces chimiques ou biologiques. Les premiers greffages des molécules organiques ont commencé au début des années 1990, travaux exposés par Nakagawa et al. [32] sur une surface de nitrure de silicium, lorsque des pointes AFM (microscope à force atomique) ont été silanisées.

Le silicium, étant un matériau de prédilection, la modification de ses surfaces hydrogénées a été largement étudiée en raison de ses divers domaines d'application, de la microélectronique aux biocapteurs. Le greffage sur les surfaces de silicium a commencé par des méthodes classiques de greffage covalent. Diverses méthodes ont été développées par la suite pour greffer des molécules organiques sur ces surfaces et qui ne cessent de se développer de plus en plus rendant cet axe de recherche de plus en plus attrayant.

Le principal objectif de ce travail est d'étudier le mode d'accrochage d'un organosilane de type  $RxSi(OEt)_{4-x}$  ( $x=1,2,3$ ) à la surface du silicium, selon la nature du groupement R. Il s'agit d'étudier la réactivité de l'organosilane en solution afin de mieux comprendre le type d'espèces présentes dans le milieu et potentiellement en interaction avec la surface du silicium. Les principaux paramètres à prendre en compte également dans cette étude sont : le pH du milieu, la température, la concentration du précurseur ou encore le taux d'eau dans le mélange réactionnel qui influencent fortement les réactions d'hydrolyse et de condensation.

Les surfaces terminées par des groupements amines sont particulièrement intéressantes surtout dans le domaine de la biocapture, et c'est pour cela que nous avons choisi l'APTES (Aminopropyl(triethoxysilane) comme précurseur de base.

Ce travail se résume en trois chapitres. Un premier chapitre qui traite de l'état de l'art des procédures de greffage organique sur les surfaces de silicium.

Un deuxième chapitre donne un aperçu sur les phases de préparation que doivent subir les substrats de silicium avant leur greffage avec des fonctions organiques. Dans ce chapitre, des techniques de caractérisation de ces substrats sont citées.

Un dernier chapitre qui expose le mécanisme de fonctionnalisation des surfaces des substrats de silicium et donne une analyse caractéristique du greffage effectué.

Une conclusion générale vient clôturer ce manuscrit, suivie des perspectives. Dans les perspectives, un protocole est proposé, fruit de cette étude, qui constituera une continuité pour les personnes intéressées par ce domaine.

# **Chapitre1**

## **Etat de l'art des procédures de greffage organique sur la surface de silicium**

# Chapitre 1 : Etat de l'art des procédures de greffage organique sur la surface de silicium

---

Ce chapitre donne un aperçu sur l'état de l'art du traitement de surface des matériaux. Le choix du silicium comme matériau de base pour notre étude nous a incités à faire une recherche bibliographique poussée sur ce matériau. Sachant que ce matériau est très intéressant pour la chimie de surface, nous avons étudié brièvement sa structure cristallographique. L'état de l'art que nous allons exposer dans ce chapitre se focalisera également sur les différentes procédures de greffage des fonctions organiques.

## 1.1 Généralités sur le silicium

Le silicium (symbole Si, numéro atomique 14) constitué, sous forme de silice et de silicates, est un élément chimique de la famille des cristallogènes. Le plus abondant (environ 28), après l'oxygène, à la surface du globe. Son nom vient du latin silex (veut dire caillou). Antoine-Laurent Lavoisier [1] avait soupçonné son existence en 1787 et Jöns Jacob Berzelius [2] (suède) en 1824. Le silicium, sous sa forme amorphe est une poudre brune, sous forme cristalline, il est gris, d'apparence métallique. Lorsqu'il est solide, il ne réagit pas avec l'oxygène, l'eau et la plupart des acides.

Le silicium est un semi-conducteur qui se trouve dans la nature sous forme de silice. La silice est un solide minéral de formule brute  $\text{SiO}_2$ , constitué de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  liés par les sommets. Elle peut être naturelle ou synthétique, cristalline (quartz, trydimite, cristobalite) ou amorphe.

C'est un matériau très largement réparti à l'état naturel dans les minéraux (exemple: quartz-sable) et dans les plantes (bambou), mais pour son usage industriel, la silice a une origine synthétique et amorphe. La poussière de silice est modérément toxique et très irritante.

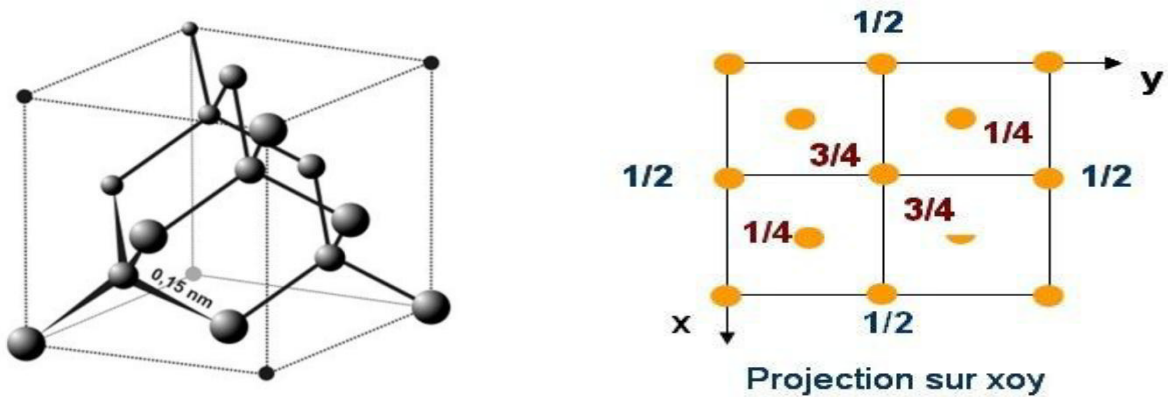
Il est purement électropositif dans son comportement chimique. Les composés qui charpentent la terre (roche, sable, argile et sols) sont constitués de silicates: combinaison de silicium et d'oxygène avec petite quantité d'aluminium, de fer, de calcium et d'autres éléments. En effet, il présente l'avantage d'être inerte chimiquement et thermiquement; il a une bonne tenue mécanique et est peu cher [1].

### 1.1.1 La structure cristalline du silicium

Le silicium est un semi-conducteur intrinsèque de la colonne IV. Le réseau du silicium est celui du diamant constitué de deux réseaux cubiques à faces centrées, imbriqués, décalés l'un de l'autre du quart de la diagonale principale Figure (1.2). La maille primitive contient deux atomes de silicium en position  $(0, 0, 0)$  et  $(1/4, 1/4, 1/4)$ . Chaque atome a une coordination tétraédrique et établit des liaisons covalentes avec chacun de ses quatre voisins. Le paramètre de la maille cubique est de  $a=0.543$  nm. Les plans denses sont les plans (111).

# Chapitre 1 : Etat de l'art des procédures de greffage organique sur la surface de silicium

La nature amorphe de ce matériau est donnée par l'orientation aléatoire des liaisons. La distance entre les atomes d'O et de Si est de 1.61 Å avec des petites variations. Les angles de liaisons Si-O-Si présentent une variation amenant, une répartition aléatoire des tétraèdres SiO<sub>4</sub>. Habituellement, cet angle est de 145°, mais il peut varier entre 100° et 170° [3].

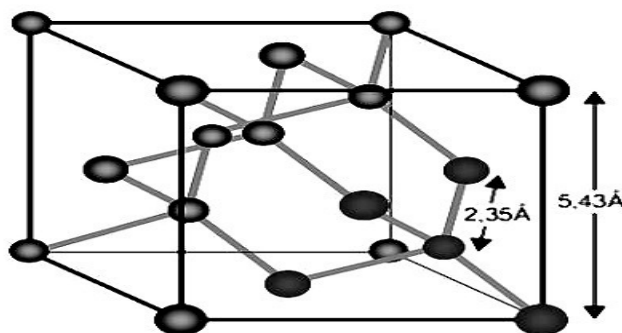


**Figure1.1** - Réseau diamant du silicium construit à partir de deux réseaux CFC imbriqués. Un atome de silicium forme 4 liaisons covalentes créant un tétraèdre [3].

## 1.1.2 Les différents types de silicium

### 1.1.2.1 Le silicium monocristallin

Les atomes sont arrangés selon la structure diamant (Figure 1.2), avec une masse atomique 28,09 g.mol<sup>-1</sup> et une distance interatomique  $d = 2,35 \text{ \AA}$ . Chaque atome du réseau est entouré par quatre proches voisins équidistants, formant un tétraèdre. Il est constitué d'un seul grain monocristallin et d'une seule orientation cristallographique. Il correspond à la structure idéale du cristal. Le silicium monocristallin est une matière première d'une très grande pureté. Il est obtenu généralement par tirage selon le procédé de « Czochralski » ou par zone fondue [4].



**Figure 1.2** - structure cristallographique du silicium monocristallin [4].

# Chapitre 1 : Etat de l'art des procédures de greffage organique sur la surface de silicium

## ❖ La méthode d'élaboration du silicium monocristallin

Parmi les nombreux exemples d'élaboration du silicium monocristallin. On peut citer le procédé mis en œuvre par "Czochralski" [4] (Figure 1.3) présentant un lingot de silicium monocristallin qui sera découpé en rondelle pour constituer des plaquettes.



Figure 1.3- Un lingot de silicium monocristallin [4].

Les principaux paramètres qui définissent chaque plaquette (Figure 1.4) Sont :

- le diamètre en pouces (**1 pouce**=2.54cm)
- le type de dopage (p bore ou n phosphore)
- la résistivité dépendant du dopage (de 0.5 à 10  $\Omega$ cm)
- l'orientation cristalline indiquée par 1 ou 2 méplats

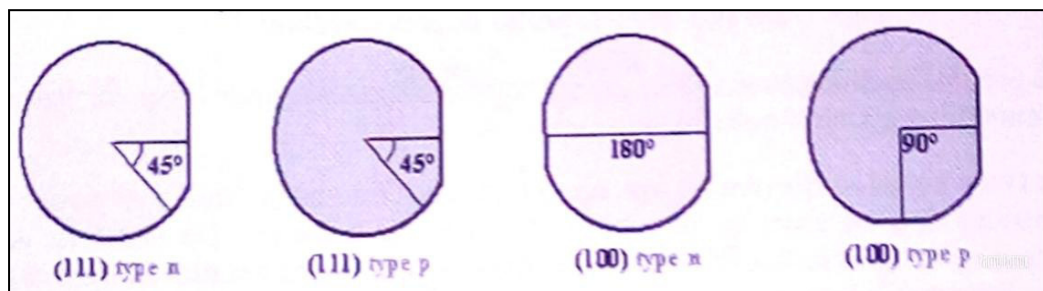


Figure 1.4- orientation cristallographique d'une plaquette de silicium [4].

## ❖ Procédé de zone fondue

Ce procédé est mis en œuvre par Czochralski [4], cette technique est utilisée lorsqu'on fabrique des cristaux de silicium de très haute pureté. L'absence de creuset en silice réduit la contamination par les atomes d'oxygène (Figure 1.5).

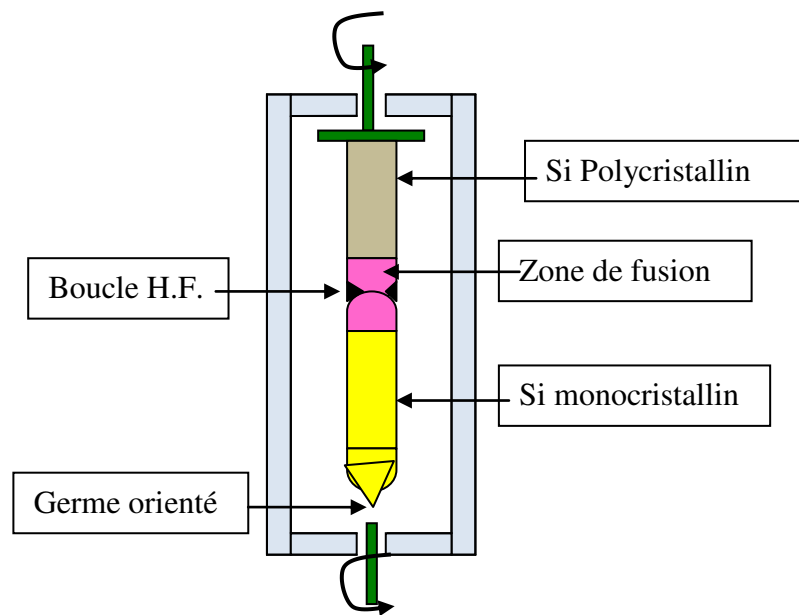


Figure 1.5 - la méthode de zone fondue [4].

## 1.1.2.2 Le silicium polycristallin

Dans cette famille, l'arrangement atomique comporte plusieurs orientations se juxtaposant les unes aux autres (Figure 1.6b). Cette structure est constituée de grains dont la taille varie de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres suivant les conditions d'élaboration, séparés entre eux par des joints de grains. Les joints de grains délimitant des grains d'orientations différentes constituent des zones désordonnées, souvent assimilées à du silicium amorphe [5].

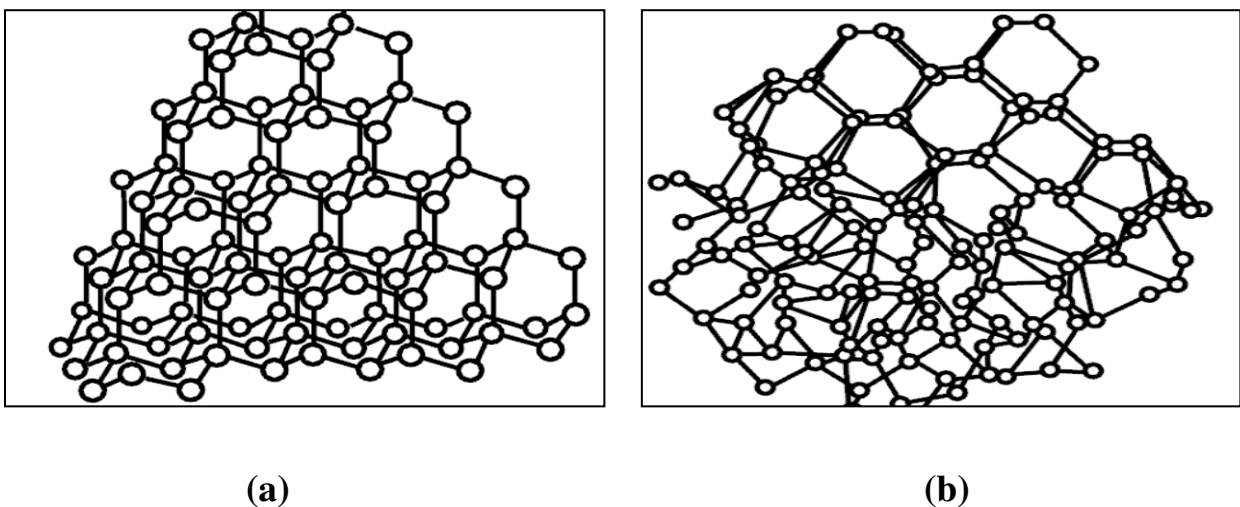


Figure 1.6- Vue climatique des orientations cristallographiques (a) monocristallin (b) polycristallin [5].

# Chapitre 1 : Etat de l'art des procédures de greffage organique sur la surface de silicium

## 1.1.2.2 Le silicium multicristallin

Il est moins performant que le silicium monocristallin, la Figure 1.7 montre que le silicium multicristallin est constitué de la juxtaposition de plusieurs grains, différents par leur taille qui varie entre le millimètre et quelques centimètres et surtout par leur orientation cristallographique. Les monocristaux sont séparés les uns des autres par des zones perturbées appelées joints de grains [5].

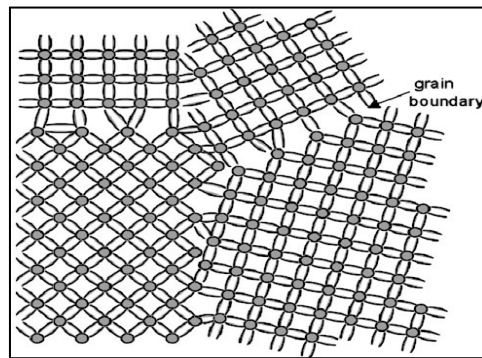


Figure 1.7- Vue schématique sur la structure multicristalline [5].

## 1.1.2.3 Le silicium amorphe

L'arrangement des atomes dans le silicium amorphe n'est plus régulier. Il présente de faible variation de longueur et d'angle de liaison qui a pour conséquence d'éliminer l'ordre après quelques distances atomiques [6]. La Figure 1.8 montre le modèle de la structure. A cause de ce désordre, des distorsions apparaissent dans le réseau, induisant une distribution des états électroniques.

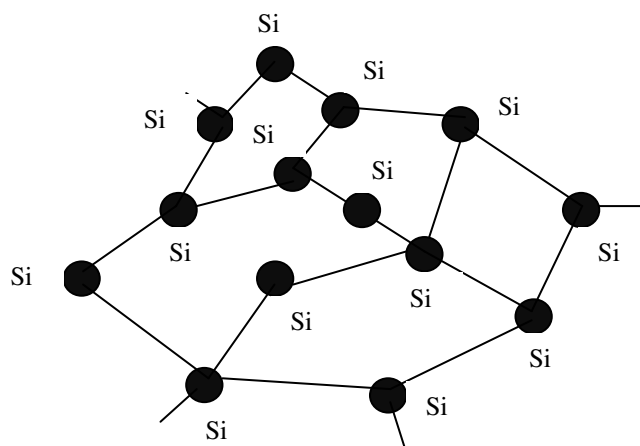


Figure 1.8- Vue schématique de l'arrangement atomique de la structure amorphe du silicium [6].



## 1.2 Fonctionnalisation des surfaces

La fonctionnalisation des surfaces est un domaine de recherche en constante expansion. Elle consiste à ajouter de nouvelles fonctions aux surfaces de substrats telles que la résistance à l'adhésion cellulaire ou la détection spécifique d'espèces chimiques ou biologiques. Certains procédés de traitement des surfaces sont basés sur l'adsorption [7, 8] ou le couplage covalent de molécules actives, d'autres sur les monocouches auto-assemblées [9] et d'autre encore sur le traitement des surfaces par plasma [10].

Le matériau, la géométrie et les dimensions des supports utilisés pour la construction dépendent des applications envisagées et des techniques de caractérisation employées. De nombreux procédés ont été élaborés et reposent sur deux grands principes:

Lorsque les propriétés de surface du transducteur le permettent, le biorécepteur peut être directement immobilisé: on parlera de biofonctionnalisation direct. Le plus souvent, la surface du transducteur ne présente pas les propriétés indirectes, basés sur des procédés de fonctionnalisation intermédiaire des substrats (Exemple: silanisation). La dernière étape consiste alors à greffer le biorécepteur sur la surface fonctionnalisée en exploitant les affinités qu'il peut avoir à certains groupements fonctionnels.

Au-delà de ces méthodes de fixation de biorécepteurs empruntés au monde du vivant, des reconnaissances artificielles, rassemblées sous le terme de biomimétisme, peuvent être mises au point, notamment par le biais de Polymères à Empreinte Moléculaire (PEM) [11,12].

### 1.2.1 Fonctionnalisation directe

#### 1.2.1.1 Par adsorption

L'adsorption repose sur les interactions physiques ou chimiques qui peuvent exister entre un composé biologique et une surface. Différents types de liaisons interviennent dans les relations d'absorption à savoir l'échange d'ion, les interactions de Van Der Waals (interactions électrique de faible intensité) et la liaison hydrogène.

Cette dernière est une liaison chimique de type dipôle-dipôle qui relie des molécules impliquant un ou plusieurs de leurs atomes d'hydrogène respectifs. Elle est d'intensité vingt fois plus faible que la liaison covalente et environ dix fois supérieure à la liaison résultant des forces de Van Der Waals. Cette technique permet une immobilisation simple des molécules biologiques. Cependant, l'immobilisation de biomolécules par adsorption présente un fort degré de réversibilité. A de rare exception près, les forces impliquées dans la liaison sont très faibles et la stabilité reste fortement dépendante du pH, de la force ionique, de la température ou du solvant. D'autre part, la répartition

# Chapitre 1 : Etat de l'art des procédures de greffage organique sur la surface de silicium

---

irrégulière des biomolécules sur la surface et leur orientation aléatoire est dommageable pour la sensibilité et la spécificité des capteurs basés sur l'adsorption. Cependant, ce mode de fonctionnalisation peut se révéler très utile pour des études préliminaires, avant d'envisager la mise en œuvre de procédés plus complexes [7].

## 1.2.1.2 Par couplage covalent

Le couplage covalent des molécules biologiques sur un transducteur nécessite la présence d'un groupement fonctionnel sur la surface de celui-ci, ce qui nécessite une fonctionnalisation préalable. Les plus utilisés sont les groupements carboxyle (COOH), amine (NH<sub>2</sub>), hydroxyle (OH) et sulfhydryle (SH) (thiol). Comme ils sont chimiquement peu réactifs, il est généralement nécessaire de les activer pour qu'ils réagissent dans des conditions douces avec des groupements fonctionnels du biorécepteur n'intervenant pas dans le processus de reconnaissance moléculaire.

Cette technique est particulièrement intéressante car la réaction, irréversible, assure une fixation durable de l'élément biologique, condition requise pour garantir une certaine durée de vie aux sondes biologiques. D'autre part, cette technique permet d'obtenir des répartitions surfaciques de biomolécules relativement uniformes et contrôlées.

Le principal inconvénient du couplage covalent se situe au niveau de la perte d'activité des molécules biologiques, étant donné que toute modification chimique d'une molécule biologique peut être considérée comme une altération de son intégrité. Pour éviter ce problème, il faut que les réactions chimiques impliquées dans le greffage aient lieu à des positions prédéfinies sur la protéine, c'est-à-dire au niveau des sites qui ne sont pas impliqués dans le processus de reconnaissance spécifique des biorécepteurs [7].

## 1.2.1.3 Par réticulation

L'immobilisation par réticulation consiste à créer des liaisons chimiques entre molécules bioréceptrices en utilisant un agent réticulant, par exemple une molécule biofonctionnelle permettant d'assurer la liaison entre deux composés. Le glutaraldéhyde par exemple, qui possède deux groupements aldéhydes, est un agent de réticulation intermoléculaire très efficace qui réagit avec les groupements amines des protéines. Les membranes ainsi obtenues sont insolubles dans l'eau et s'adsorbent sur n'importe quelle surface solide [13].

Néanmoins, il est difficile de contrôler la réaction. Les multiples réticulations peuvent aboutir à la formation d'un réseau tridimensionnel de biorécepteurs à l'activité biologique fortement réduite et dont les sites actifs sont rendus inaccessibles. Il est possible de minimiser ces effets en utilisant le

# Chapitre 1 : Etat de l'art des procédures de greffage organique sur la surface de silicium

glutaraldéhyde sous sa forme gazeuse [14]. Ce procédé de bio-fonctionnalisation est principalement utilisé pour la réalisation de biocapteurs enzymatiques.

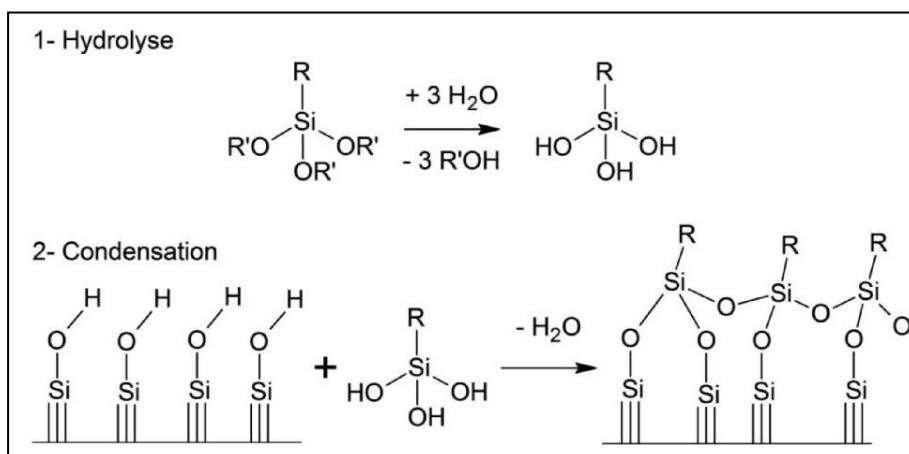
## 1.2.2 Fonctionnalisation indirecte

### 1.2.2.1 Silanisation

La réaction de silanisation est une fonctionnalisation par des molécules organiques très exploitée et utilisée pour de nombreuses applications [15]. C'est une technique importante pour la fabrication de dispositifs variés notamment dans le domaine des capteurs [16], des dispositifs d'optique non linéaire [17], mais aussi pour la modification de la surface du verre. Les silanes sont principalement greffés sur l'oxyde de silicium ou le verre [18], mais peuvent être utilisés pour la fonctionnalisation de toute surface hydroxylée (présentant des groupements  $-OH$ ), telle que le mica [19], l'alcool polyvinylique [20], l'oxyde d'aluminium [21], le quartz [22], le nitrure de silicium oxydé [23], l'oxyde d'indium dopé à l'étain (LTO), etc...

La silanisation s'effectue en présence d'organosilanes qui sont des molécules hybrides organiques-inorganiques de formule générale:  $R_nSi-R'^{4-n}$  où R est un groupement organique fonctionnel et R' un groupement hydrolysable. Dans la plupart des cas, R' est un atome de chlore (chlorosilane) ou un groupe OR' (méthoxy/éthoxysilane).

Lors d'une silanisation, la première étape consiste en l'hydrolyse du silane en silanol, silane diol ou silane triol. Puis lors d'une étape de condensation, les silanols, -diols ou-triols réagissent avec les fonctions silanols de surface pour former des ponts siloxanes Si-O-Si (Figure 1.9).



**Figure 1.9** - Réaction de silanisation d'un alcoxysilane avec les silanols de surface, représentation adaptée de Kessel et al. [19] et Sagiv et al. [20].

## Chapitre 1 : Etat de l'art des procédures de greffage organique sur la surface de silicium

---

La fonctionnalisation avec des silanes est très simple à mettre en œuvre (simple immersion de la surface dans la solution ou dépôt par spin-coating). Cependant, il est difficile d'obtenir une monocouche organique reproductible [18]. Les silanes ont tendance à se polycondenser, conduisant à la formation de multicouches ou à être seulement physisorbés sur la surface sans greffage covalent.

Cet aspect est problématique pour la monocouche bien définie. Toutefois, l'utilisation de silanes monofonctionnels [21] ou une méthode de dépôt type Langmuir-Blodgett [22], permettent de mieux contrôler la formation de la couche. Le deuxième inconvénient de la silanisation est le manque de stabilité en milieu salin ou alcalin: le greffage repose sur la formation de liaisons Si-O-Si qui ont tendance à s'hydrolyser en milieu basique [23].

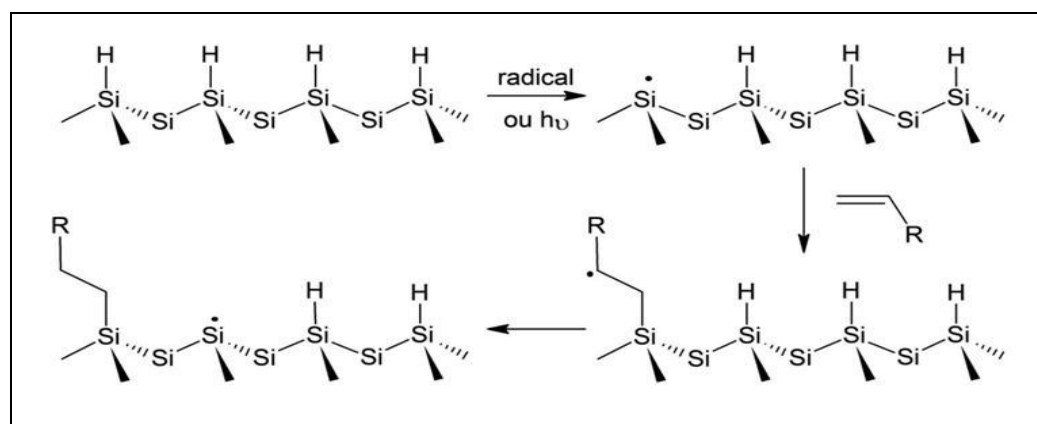
Ceci est dommageable pour les applications où le silane greffé est exposé sur la face extérieure d'un vitrage, par exemple. Toutefois, ces inconvénients ne sont pas forcément problématiques pour de nombreuses applications, la silanisation demeure donc une fonctionnalisation de prédilection dans divers domaines (oxyde métalliques ou de semi-conducteurs par exemple (le cas échéant) [24].

### 1.2.2.2 Hydrosilylation

Les couches organiques formées par hydrosilylation se retrouvent principalement dans le domaine des biocapteurs [25]. L'hydrosilylation est par définition une réaction d'insertion d'une liaison insaturée carbone - carbone dans la liaison silicium - hydrogène, elle se fait donc principalement sur la surface du silicium hydrogéné, vierge de tout oxyde. Toutefois, une réaction semblable peut être réalisée sur la surface du germanium hydrogéné, dans ce cas, la réaction est une hydrogermylation [26].

La modification chimique par hydrosilylation permet d'obtenir des monocouches fonctionnalisées relativement compactes, très souvent à partir de 1-alcène ou 1-alcyne. Un mécanisme de greffage de type radicalaire est proposé par Linford et Chidsey [27] (Figure 1.10).

La réaction peut être activée par voie thermique [28], photochimique [29], catalytique [30] ou électrochimique [31].



**Figure 1.10** - Mécanisme proposé par Chidsey et al. [27] du greffage des alcènes sur une surface de silicium hydrogéné, en présence d'un initiateur radicalaire.

L'hydrosilylation permet de former des monocouches compactes, généralement sans formation de multicouches. La liaison covalente entre la surface et la couche organique est une liaison Si-C présentant une grande stabilité, en raison de sa très faible polarité. Les liaisons Si-C sont notamment connues pour être résistantes à l'hydrolyse en milieu alcalin (jusqu'à pH 11) [32], afin d'éviter toute oxydation de la surface, la réaction doit se faire sous atmosphère inerte.

L'oxydation de la couche détériore la qualité de celle-ci, la stabilité du revêtement organique est dans ce cas diminuée.

Nous verrons dans ce qui suit les procédures de greffage organique sur les surfaces de silicium.

## 1.3 Les procédés de greffage organique sur le silicium

Les premiers greffages des molécules organiques ont commencé au début des années 1990 sur la surface de nitrure de silicium lorsque des pointes AFM (microscope à force atomique) ont été fonctionnalisées par silanisation [32].

Le greffage sur les surfaces de silicium a commencé par des méthodes classiques de greffage covalent de molécules organiques. Diverses méthodes ont été développées pour greffer des molécules organiques sur des surfaces et sont présentées dans plusieurs revues [33]. Le mode de greffage et les molécules choisies dépendent à la fois des contraintes du substrat et des propriétés souhaitées.

Les molécules permettant de former une couche organique sont classiquement composées de trois parties qui sont: une fonction d'accroche, un espaceur et un groupement fonctionnel. La

# Chapitre 1 : Etat de l'art des procédures de greffage organique sur la surface de silicium

---

fonction d'accroche est l'extrémité de la molécule qui présente une affinité avec la surface et qui sert à faire le lien entre le substrat et la couche organique greffée.

La liaison ainsi formée peut être covalente, semi-covalente ou ionique. Cette fonction d'accroche va définir la nature de la réaction mise en jeu et dépend fortement du substrat. L'espaceur sert à structurer et à organiser la couche organique sur la surface. L'espaceur est typiquement une chaîne alkyle plus ou moins longue ou un cycle aromatique. Enfin, le groupement fonctionnel détermine les propriétés apportées par la couche organique greffée: modification des propriétés physico-chimiques si ce groupement fonctionnel est hydrophile ou hydrophobe, fonction réactive servant de point d'accroche lors d'une fonctionnalisation multi-étapes ou pour une polymérisation [24]. Un cas particulier de ces couches, très étudié dans la littérature, est la monocouche auto assemblée (SAM: self-assembled monolayer) [34].

Elle présente la particularité d'être formée par l'adsorption de molécules à partir d'une solution ou d'un gaz sur une surface et de s'organiser spontanément de façon ordonnée sur la surface.

Plusieurs procédés de greffage organique sur le substrat de silicium par voie chimique, électrochimique, photochimique ou par autres voies ont été explorés dans la littérature et dans des domaines très variés: capteurs, biopuces, photovoltaïque, électronique moléculaire. La modification de surface par le greffage de molécules organiques s'est considérablement développée depuis les trente dernières années [35].

## 1.3.1 Les procédés chimiques

Le premier exemple de monocouche organique greffée par une liaison covalente Si-C sur une surface de silicium hydrogénée a été obtenu par Chidsey et al. [27], dans les années 1990. Le greffage a été réalisé à partir d'un précurseur alcène en présence d'un initiateur radicalaire (Péroxyde de di-acyle) à 100°C pendant 1 heure [36].

## 1.3.2 Procédés électrochimiques

Parmi les nombreux exemples de fonctionnalisation des surfaces de silicium par voie électrochimique, on peut citer le procédé mis en œuvre par D. Grignard [37], utilisant les réactifs (organomagnésiens R-Mg-R').

Parmi les autres procédés de greffage électrochimique, on peut mentionner la réduction cathodique des sels de diazonium, l'oxydation ou la réduction d'alcynes ainsi que la réduction d'halogéno-alcanes. Chazalviel et al. [31] ont été les premiers à mettre en œuvre l'utilisation des

# Chapitre 1 : Etat de l'art des procédures de greffage organique sur la surface de silicium

---

réactifs de D. Grignard (organomagnésiens R-Mg-R') dans la préparation de monocouches alkyles greffées sur silicium.

Cette méthode est apparue comme une méthode de choix pour l'obtention de chaînes courtes greffées sur silicium. Ainsi, l'obtention de surfaces SiCH<sub>3</sub> a été le premier exemple d'une surface complètement substituée par des liaisons covalentes Si-C [31]. Un autre avantage important de cette méthode est l'utilisation de composés très réactifs vis-à-vis de toutes les molécules polaires pouvant être présentes à l'état de traces dans les solutions de greffage et principales responsables de l'oxydation en surface du silicium. Les solutions ainsi utilisées seront donc automatiquement exemptes de tels contaminants.

### 1.3.3 Procédés photochimiques: hydrosilylation photochimique

Par analogie à la chimie organique et organométallique, une irradiation UV peut initier l'hydrosilylation d'un composé insaturé par clivage homolytique d'une liaison Si-H. Le groupe de Chidsey et al. [27] a montré que l'irradiation UV (185 et 253,7 nm) d'une surface de silicium terminée hydrogène, pendant 2h, à température ambiante, en présence d'alcènes aliphatiques, conduit au greffage de chaînes alkyles. Il a été montré plus tard que l'irradiation d'une surface hydrogénée à des longueurs d'onde plus élevées (supérieures à 385 nm), en présence d'alcènes, conduit également à une monocouche alkyle, mais l'irradiation doit être prolongée pendant 20 à 24 h, en chauffant la solution à 50°C [29]. L'avantage principal de ces réactions initiées par voie photochimique est l'absence de chauffage. Le mécanisme est semblable à celui proposé dans le cas de la réaction initiée par un radical [38].

## 1.4 Conclusion

Le silicium, ce matériau très intéressant dans le domaine de la microélectronique, a suscité un intérêt croissant dans la recherche scientifique. Ainsi, une partie de ce chapitre a été consacré à l'étude de sa structure cristallographique et de différentes méthodes d'élaboration du silicium monocristallin. Une deuxième partie de ce chapitre cite les procédures de greffage organique avec une compréhension du mécanisme de fonctionnalisation des surfaces de silicium.

## **Chapitre 2**

# **Phases de préparation de la surface de silicium**



## Chapitre 2 : Phases de préparation de la surface de silicium

---

Avec l'augmentation sans cesse et croissante des dispositifs en biotechnologie, en micro-électronique, etc..., l'impact des contaminants sur leur performance, leur fiabilité ainsi que sur leur rendement de production revêt de plus en plus un caractère critique. Les étapes de nettoyage des substrats représentent donc une priorité stratégique pour les chercheurs et les fabricants. Ceci explique l'intérêt porté aux procédés de nettoyage durant les années 70 par les travaux de KERN et al. [39]. Depuis, plusieurs efforts ont été déployés dans ce sens.

Ce chapitre expose différentes méthodes de nettoyage et de décapage physico-chimiques des substrats de silicium dans le but d'éliminer tous les contaminants et les impuretés organiques ou métalliques présents sur les surfaces de ces substrats.

### 2.1 Sources de contamination

Au cours des étapes de fabrication, les matériaux métalliques sont sujets à une modification en profondeur ou superficielle de leur microstructure entraînant une transformation physico-chimique de l'interface métallique. Cette évolution résulte des nombreuses interactions entre la surface et son environnement. La surface d'un matériau est toujours contaminée par différents polluants, les contaminants organiques (huiles, graisse, etc...) et les composés métalliques (oxydes, carbures, etc...) dont il s'agira d'éliminer afin de conférer à l'interface hydrophile l'aspect souhaité.

#### 2.1.1 Procédés

Les procédés eux-mêmes sont responsables de la majeure partie de la contamination, en particulier les étapes de gravure et de polissage mécano-chimique qui conduisent à de hauts niveaux de particules de métaux (contamination métallique).

On trouve aussi les procédés humides, dont paradoxalement les nettoyages, qui sont également susceptibles de déposer des concentrations importantes de particules, de métaux, d'anions et d'espèces non volatiles comme le soufre en cas de contamination accidentelle des bains ou d'insuffisance de rinçage [40].

#### 2.1.2 Environnement

En général, les cas connus de dépôts importants de contaminants sont constatés lorsque les boîtes de transport de substrats sont manipulées brutalement ou bien que les substrats sont exposés à un flux d'air continu (par exemple le cas des salles blanches).

Les composés organiques présents en grande concentration dans l'air colonisent tout d'abord la surface du substrat, puis sont remplacés par des espèces en plus faible concentration mais présentant une affinité plus grande avec les sites d'adsorption. La contamination organique est quant à elle extrêmement rapide : de l'ordre d'une monocouche en quelques heures [40].

### 2.2 Effet des contaminants

#### 2.2.1 Effet des métaux

Les métaux reconnus les plus dangereux pour les oxydes de grille sont dans l'ordre : le calcium, le fer et l'aluminium. Néanmoins, des concentrations surfaciques relativement importantes sont nécessaires pour pouvoir mesurer les premières dégradations y compris pour des oxydes d'épaisseur inférieure à 5 nm selon OHMI et al. [41] La dégradation de l'oxyde par les métaux fait appel à des mécanismes complexes dépendant notamment de la compétition entre la vitesse de formation du siliciure ou de l'oxyde du métal [42], et de la cinétique de diffusion des espèces dans les différents matériaux présents. Le calcium peut générer de la rugosité à l'interface silicium/oxyde, le fer ségrège à l'interface, l'aluminium reste en surface de l'oxyde et modifie la cinétique d'oxydation.

#### 2.2.2 Effet des composés organiques

Les composés organiques affectent également les performances intrinsèques des oxydes en particulier lorsque ceux-ci sont réalisés directement sur le silicium sans oxyde chimique (dépôt de composés organiques après nettoyage HF last) [42]. Plus dangereux encore, le cas où des composés organiques sont présents sur l'oxyde avant le dépôt de la grille en poly silicium. Dans ce cas, la température de procédé plus faible ne favorise pas la désorption des espèces organiques. La formation de carbure de silicium est une des hypothèses avancées pour expliquer ce phénomène.

#### 2.2.3 Effet des anions

L'effet des anions tels que les sulfates, nitrates, phosphores, est encore assez mal connu. On citera le cas du brome [43], qui, en concentration très importante dans l'acide chlorhydrique (10 ppm), génère des claquages extrinsèques dans les oxydes.

#### 2.2.4 Effet de la rugosité

La microrugosité de surface qui peut être également contrôlée dans une certaine mesure par les nettoyages, dégrade les propriétés intrinsèques des oxydes. Des simulations numériques permettent d'attribuer cet effet aux «grands pics» (> 1 nm) de la rugosité qui augmentent localement le champ électrique dans l'oxyde, pouvant conduire jusqu'à sa destruction selon Tardif et al. [43]. L'augmentation relative du champ est d'autant plus importante que l'oxyde est fin. Cet effet a été vérifié expérimentalement en générant volontairement des pics de silicium dans un bain d'HF non dégazé (attaque par l'oxygène).

### 2.3 Mécanisme de retrait des contaminants

Le nettoyage des surfaces est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux. L'activité de nettoyage de surface se caractérise par une modification superficielle de l'état de surface à traiter. Cette modification peut être obtenue par des moyens chimiques ou physiques. L'obtention de surfaces hydrogénées de grande qualité nécessite l'utilisation de procédés de nettoyage et de décapage (chimiques et physiques) de haute qualité [44] pour éliminer tous les contaminants organiques ou inorganiques, présents sur la surface des matériaux.

Le décapage aussi est une opération très intéressante pour la préparation de surface, il commence durant les années 1990 avec le nitrure de silicium. Il a connu un grand intérêt, et particulièrement dans le domaine de la microélectronique [45]. Le décapage est une technique chimique ou physique qui consiste à enlever les oxydes natifs formés naturellement ou lors de formage à haute température, par des solutions et des matériels de grande qualité. Pour le silicium, l'objectif du nettoyage et du décapage de surface est donc l'obtention d'une surface chimiquement propre. Pour cette raison, il est important de posséder une parfaite maîtrise des procédés de nettoyage et de les mettre en œuvre uniquement lorsque cela est strictement nécessaire.

#### 2.3.1 Retrait des particules

L'attraction particule-substrat est due aux forces de Van Der Waals, qui résultent des interactions dipôle/dipôle entre les molécules les constituants. Elle peut également être due aux forces électrostatiques, Ainsi qu'aux forces capillaires [46].

##### 2.3.1.1 Retrait particulaire par gravure

L'élimination des particules par gravure consiste à éloigner artificiellement la particule du substrat en consommant une faible épaisseur de substrat, ou de particule ou des deux à la fois. De plus, le pH des solutions de nettoyage doit être tel qu'il induise une répulsion électrostatique entre particule et substrat.

##### ❖ Procédés à une seule étape

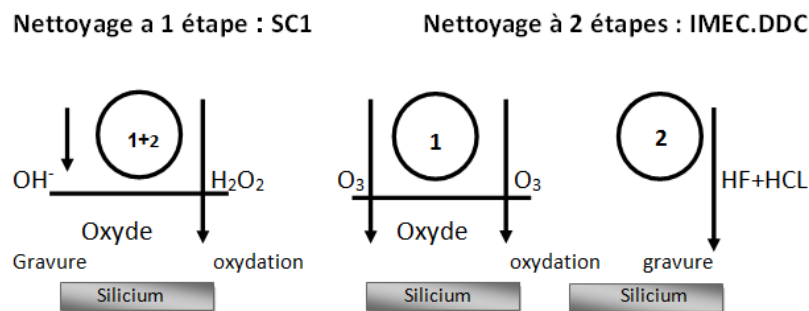
En micro-électronique, il s'agit de graver le substrat sans augmenter la rugosité. Ceci est relativement simple pour des métaux amorphes comme l'oxyde de silicium. Dans ce cas on peut utiliser une solution d'HF, acidifiée avec un acide fort (HCL) afin de rendre à la fois le substrat et les particules chargés positivement. Pour le nettoyage du silicium, on ne connaît pas de solution de gravure neutre vis-à-vis de la rugosité. On est obligé de passer par la formation de l'oxyde amorphe

## Chapitre 2 : Phases de préparation de la surface de silicium

que l'on grave. C'est le cas de SC1 par exemple, composé d'une base ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) qui attaque en continu l'oxyde, immédiatement régénéré par un oxydant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [40].

### ❖ Procédés à deux étapes

Le retrait particulaire peut également être réalisé en étapes successives distinctes. Pour le nettoyage du silicium, on peut comme représenté dans la Figure 2.1, séparer tout d'abord les particules du substrat en faisant croître un oxyde sous la particule, puis éliminer cet oxyde dans un deuxième bain [47].



**Figure 2.1** - Mécanisme de retrait des particules pour les procédés de nettoyage à une ou deux étapes [47].

### 2.3.1.2 Retrait particulaire par onde acoustique (ultrasons)

Les ondes acoustiques sont utilisées en complément d'autres méthodes de nettoyage. Des ultrasons ont à l'origine été utilisés dans les bains de retrait de résine photosensible par des solvants, à des fréquences comprises entre 40 et 100 KHz.

L'effet le plus important généré par les ondes acoustiques dans un milieu liquide est la cavitation résonante. Comme le montre la Figure 2.2, si une microbulle de gaz (un germe) est présente dans le liquide, celle-ci va se dilater lorsque la pression de l'onde est faible, accroissant ainsi sa surface d'échange avec le milieu. Si des gaz sont présents en sursaturation dans le liquide, ils peuvent alors désorber plus facilement du liquide vers la bulle. Lorsque la pression externe augmente à nouveau, la taille de la bulle décroît, mais moins que lors du cycle de pression précédent car la bulle contient plus de gaz. Ainsi la taille de la bulle augmente jusqu'au diamètre correspondant à la fréquence de résonance où ses oscillations sont maximales. On observe alors dans le cas des ultrasons, un phénomène de cavitation dite résonante : la bulle implose littéralement sur elle-même, libérant une densité d'énergie considérable (3000 K, 1000 atm) [48] se traduisant par la génération d'une onde de choc. Plus la taille de la bulle est grande, plus elle peut libérer de l'énergie. Ce phénomène de cavitation est bien connu dans le cas des ultrasons.

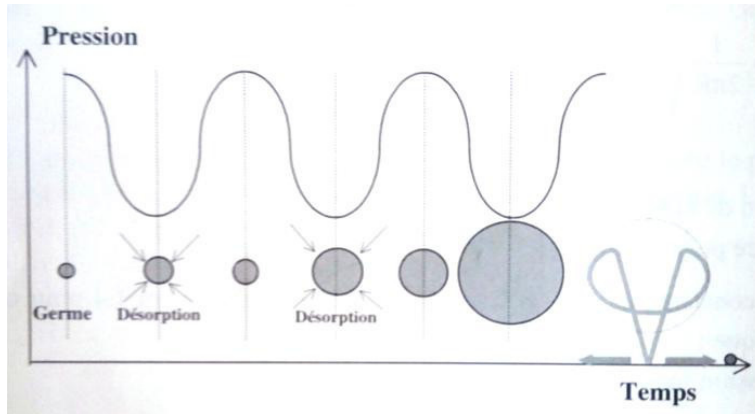


Figure 2.2 - Croissance des bulles de cavitation dans un champ alternatif de pression acoustique [48].

### 2.3.2 Retrait des métaux

Peuvent être présents sur les substrats sous différentes formes chimiques : métallique, hydroxyde, sel, oxyde, ou adsorbés sous forme ionique, etc...

Le nettoyage des métaux consiste tout d'abord à ioniser les contaminants solides pour les rendre solubles dans la solution de nettoyage, puis à se placer dans des conditions de pH où les ions ne se réabsorbent pas sur la surface du substrat. Ces phénomènes obéissent à des équilibres chimiques et sont donc réversibles. Les solutions de nettoyage peuvent donc à la fois décontaminer ou contaminer les surfaces du point de vue des métaux.

Certains métaux peuvent être déposés sous forme de précipités solides sur les substrats : hydroxyde, sel, oxyde. Le retrait de ces espèces consiste à les solubiliser dans la solution de nettoyage en déplaçant les équilibres chimiques vers les différentes formes ioniques ou complexées du métal [42].

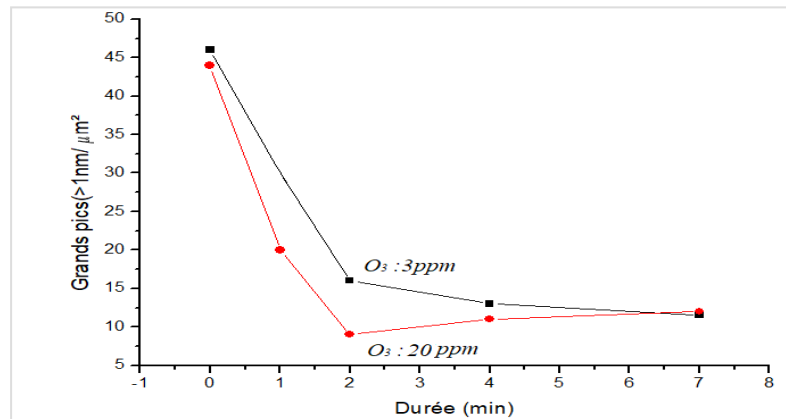
### 2.3.3 Retrait des composés organiques

Les molécules organiques présentes sur les substrats peuvent être des résidus de résine photosensible, des composés volatils déposés lors du stockage, des constituants issus de procédés : bains d'HF (tensioactifs), séchage (alcool), rinçage [49] etc...

Le retrait de ces composés organiques est réalisé en utilisant des solutions oxydantes puissantes ( $H_2O_2$ ,  $H_2SO_5$ ,  $O_3$ , etc...), ou en présence de métaux, par des solvants (n-méthyle pyrrolidone, etc...). Le mécanisme présente généralement deux étapes : la dissolution d'agrégats par attaque de certaines liaisons chimiques puis éventuellement la digestion différée de ces agrégats dans le bain [49].

### 2.3.4 Retrait de la rugosité

Les pics de rugosité d'une surface de silicium peuvent, dans une certaine mesure, être aplanis par une solution oxydante à cinétique rapide, après retrait de l'oxyde initialement présent. Ce phénomène, constaté également lors des oxydations thermiques, est attribué à la conjonction de la contribution de l'oxydation latérale dans le cas des pics fins. Cet effet est notamment observé pour les solutions de CARO (Piranha) à plus de 140°C et d'ozone dissous dans l'eau [40] (voir Figure 2.3).



**Figure 2.3** - Diminution des grands pics de rugosité sur un substrat de silicium plongé dans un bain d'ozone dissous à 20°C. Mesurée par microscope à force atomique: AFM [40].

### 2.3.5 Caractérisation de la contamination

#### 2.3.5.1 Caractérisation des particules

Jusqu'au tout début des années 1980, les particules présentes à la surface des plaques de silicium étaient contrôlées à l'aide d'un faisceau de lumière rasante et l'œil expert des opérateurs. La technique usuelle pour la détection des particules est la diffusion Rayleigh, ou diffusion de Mie, d'un faisceau laser incident. L'intensité diffusée dépend du diamètre et de l'indice de réfraction de la particule. Les particules de matériaux à haut indice de réfraction sont plus diffusées que celles composées de matériaux diélectriques. L'état de polarisation de la lumière diffusée permet d'apporter des informations importantes sur le diamètre des particules diffusantes [50].

#### 2.3.5.2 Caractérisation de la contamination métallique

La maîtrise et le contrôle de la contamination métallique sont de plus en plus rigoureux, et parmi les techniques de caractérisation, on observe deux catégories: les analyses de mesures directes ou spectroscopiques qui identifient et quantifient la présence de contaminants, et les mesures indirectes qui sont sensibles aux propriétés électriques du silicium.

## Chapitre 2 : Phases de préparation de la surface de silicium

---

Les analyses directes concernant les analyses d'ultra-trace :

- ❖ La fluorescence X : TXRF (Total Reflection Absorption Fluorescence).
- ❖ L'absorption atomique.

### 2.3.5.3 Caractérisation de la contamination organique

Il est donc important de pouvoir détecter la nature et quantifier la concentration en espèces organiques adsorbées à la surface des plaques de silicium. L'ellipsométrie spectroscopique, technique particulièrement sensible, peut être utilisée pour déterminer la cinétique d'adsorption de ces molécules mais ne permet pas de déterminer leur nature et leur concentration.

## 2.4 Les techniques de préparation de la surface du silicium

Dans cette section, nous nous intéressons à l'étude de la préparation des surfaces de silicium (nettoyage et décapage), par différentes techniques chimiques et physiques.

### 2.4.1 Techniques chimiques de préparation des surfaces

Le nettoyage chimique, dit « aqueux » est réalisé en plongeant la surface contaminée dans un bain d'une solution aqueuse, généralement alcaline, présentant un pouvoir dissolvant suffisamment important. Dans ce cas, le mécanisme de nettoyage repose sur une interaction chimique qui a pour objectif de supprimer la couche de contaminants résiduelle ainsi que la couche éventuellement adsorbée de solvant [50].

#### 2.4.1.1 Traitement du silicium par HF

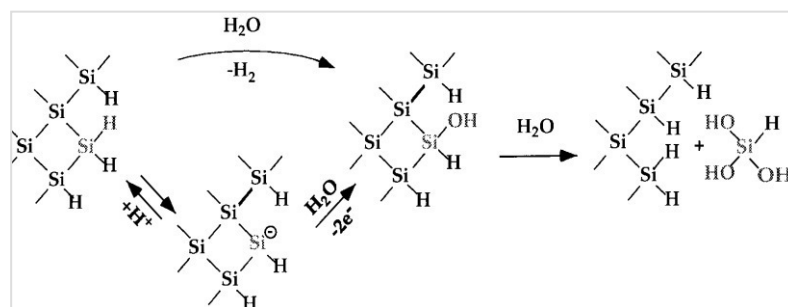
La passivation du silicium par traitement dans l'acide fluorhydrique HF est connue depuis le début de la microélectronique, vers la fin des années 60. Cette procédure permet la dissolution de la silice  $\text{SiO}_2$ , oxyde natif présent en surface du substrat [36]. L'acide fluorhydrique permet d'éliminer les oxydes, d'enlever les particules par mécanisme de gravure et d'obtenir des surfaces terminales sans oxyde, présentant une passivation hydrogène. L'HF permet également le retrait des métaux avec une grande efficacité grâce au caractère complexant des ions  $\text{F}^-$ .

Ce processus est répété jusqu'à élimination d'une molécule  $\text{SiF}_4$ , laissant donc la surface hydrogénée. Une fois la chimie de surface comprise, plusieurs études ont porté sur la topographie de la surface obtenue après dissolution de la couche d'oxyde native. Les nombreuses analyses infrarouges réalisées ont montré l'influence du pH sur la présence en surface de différents types d'hydrures (mono-, di- ou tri-hydrures) [36]. Dans les conditions acides usuelles, la présence de di

## Chapitre 2 : Phases de préparation de la surface de silicium

hydrures et de tri-hydrures montre que la surface n'est pas plane à l'échelle atomique. Quand le pH est augmenté autour de 9 par ajout de fluorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{F}$  dans la solution de décapage, ces modes di-hydrures et tri-hydrures disparaissent au profit des modes monohydrures. Une telle surface est caractérisée en spectroscopie infrarouge (section suivante) par un pic fin centré à  $2083,7 \text{ cm}^{-1}$  uniquement visible en polarisation  $P$ . Son absence en polarisation  $S$  montre que les liaisons Si-H formées sont orientées perpendiculairement à la surface. La finesse spectrale du mode observé suggère que les surfaces soient homogènes et planes à l'échelle atomique. Par la suite le mécanisme de gravure du silicium dans  $\text{NH}_4\text{F}$  (fluorure d'ammonium) expliquant la planéité des surfaces passivées a été élucidé suite aux travaux effectués par Allongue et al. [51], et Hines et al. [52].

Les observations STM et les mesures électriques ont permis d'établir que lors de la dissolution de la silice dans une solution  $\text{NH}_4\text{F}$ , le silicium est également lui-même décapé lentement. Lors de la phase d'hydrogénation et d'organisation de la surface, deux mécanismes, chimique et électrochimique, contribuent à cette attaque. Dans ces voies réactionnelles, l'espèce active est l'eau, les ions  $\text{F}^-$  ne sont que des catalyseurs [51,52].



**Figure 2.4** - Dissolution du silicium : deux mécanismes mis en jeu : voie chimique dissolution anisotrope (en haut) et électrochimique, dissolution isotrope (en bas) [52].

### ❖ Nettoyage

Des échantillons de silicium ont été découpés à partir de plaquettes de silicium (111) de type n (Siltronix, France). Afin d'éliminer toute trace de contaminants organiques pouvant ultérieurement rendre homogène la dissolution du silicium lors de l'étape de décapage, l'échantillon doit être nettoyé. Il est, à cette fin immergé une vingtaine de minutes à  $90^\circ\text{C}$ , dans une solution 1/3 d'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30% et d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 96%, appelée mélange piranha. Ce traitement très énergique supprime toutes les impuretés organiques ou métalliques et forme une couche d'oxyde en surface. L'échantillon est ensuite soigneusement rincé et conservé dans de l'eau ultra pure pour éviter toute contamination organique. Les différents béciers et ustensiles utilisés dans la suite sont également nettoyés dans un mélange piranha puis rincés à l'eau ultra pure avant chaque utilisation afin de supprimer toute trace de produit organique [36].



## Chapitre 2 : Phases de préparation de la surface de silicium

### ❖ Décapage

L'attaque de la surface de silicium débarrassée de traces organiques s'effectue dans une solution de fluorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{F}$  40% (pH 8-9) pendant 12 minutes.

Deux méthodes ont été utilisées : la mise sous atmosphère d'argon pendant le décapage et l'ajout de sulfite d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ) dans la solution de  $\text{NH}_4\text{F}$  afin de piéger les traces d'oxygène. Pour sa plus grande facilité de mise en œuvre, la seconde méthode a été privilégiée. La surface est ensuite rapidement rincée par de l'eau ultra pure et enfin séchée sous flux d'argon pour éliminer toute trace d'eau, source possible d'oxydation du silicium. Les liaisons Si-H créées rendent la surface hydrophobe [36].

#### 2.4.1.2 Traitement par CARO (piranha)

Le nettoyage CARO (piranha) est utilisé pour le retrait des composés organiques issus de l'environnement ou après retrait de la résine photosensible: stripping SPM (Sulphuric Peroxide Mixture), Piranha et CARO désignent tous la même solution de nettoyage.

La solution piranha est un mélange à concentration variable d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Il est préparé en versant lentement le peroxyde d'hydrogène dans l'acide sulfurique, sous hotte et avec protection. La réaction étant exothermique, le mélange se met à bouillir pendant plusieurs minutes.

Le piranha génère un oxyde chimique sur le silicium d'épaisseur maximale 0,8 nm, le caractère très acide de piranha permet le retrait des métaux avec une bonne efficacité. Les niveaux résiduels atteints restent néanmoins plus élevés qu'avec HF ou HCL car il ne présente pas d'effet complexant. Par contre, il s'avère intéressant pour enlever de grandes quantités de contaminants métalliques présents, car sa mise en œuvre à haute température lui confère une cinétique d'oxydation élevée [40].

Le Tableau 2.1- montre l'efficacité des deux méthodes chimique Piranha+HF.

Etape	Fonction	Exemple de mise en œuvre
Piranha Rinçage	Retrait des composés organiques	3/1, 120°C, 10 min Spray, 50°C, 10 min
HF Rinçage	Retrait homogène de l'oxyde	20°C, 10% de surgravure Débordement, 20°C, 10 min

Tableau 2.1 - Exemple de mise en œuvre du nettoyage piranha + HF [40].

## Chapitre 2 : Phases de préparation de la surface de silicium

### 2.4.1.3 RCA

Le nettoyage RCA a été proposé dès les années 1970 par W.KERN [39]. IL est constitué de l'association du SC1 (Standard clean 1) qui permet le retrait des particules, mais peut déposer de la contamination métallique, et du SC2 (standard clean 2) qui enlève les métaux.

#### ❖ Par SC1

Le nettoyage SC1, est essentiellement utilisé pour le retrait particulaire par mécanisme de gravure. Il est composé d'ammoniaque et d'eau oxygénée. Le milieu alcalin attaque l'oxyde chimique de silicium, constamment régénéré par l'oxydant qui protège ainsi le silicium de la rugosification par les ions  $\text{OH}^-$ . Le mélange SC1 est défini par les quantités volumiques constituant la solution :  $[\text{NH}_4\text{OH}; \text{H}_2\text{O}_2; \text{H}_2\text{O}]$ , à partir des produits chimiques disponibles industriellement ( $\text{NH}_4\text{OH}$ : 25 % massique en  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  : 30% massique). Le nettoyage SC1 est souvent utilisé en conjonction avec des mégassons pour accroître son efficacité.

#### ❖ Par SC2

Le nettoyage SC2, est essentiellement utilisé pour le retrait des contaminants métalliques. Il est composé d'acide chlorhydrique et d'eau oxygénée. Le mélange SC2 est défini par les quantités volumiques constituant la solution :  $[\text{HCl}; \text{H}_2\text{O}_2; \text{H}_2\text{O}]$ , à partir des produits chimiques disponibles industriellement ( $\text{HCl}$  : 37% massique,  $\text{H}_2\text{O}_2$  : 30% massique).

Le SC2 génère un oxyde chimique sur le silicium d'environ 0,6 nm. Le caractère très acide du SC2 et le pouvoir complexant des ions  $\text{Cl}^-$  permet le retrait des métaux avec une grande efficacité. L'eau oxygénée contenue dans le SC2 permet d'oxyder les métaux présents sous leur degré d'oxydation zéro. Il est possible de remplacer l'eau oxygénée par de l'ozone dissous.

Etape	Fonction	Exemple de mise en œuvre
SC1 Rinçage	Retrait des particules et des composés organiques	[0,25 ; 1 ; 5], 65°C, (megasson), 10 min Débordement, 20°C, 10min
SC2 Rinçage	Retrait des métaux	[1; 1 ; 5], 70°C, 10 min Débordement, 20°C, 10 min

Tableau 2.2 - Exemple de mise en œuvre du nettoyage RCA [39].

## Chapitre 2 : Phases de préparation de la surface de silicium

### 2.4.1.4 Rinçage

Dans les paillasses de chimie, lorsque un substrat hydrophile quitte un bain, il entraîne sur sa surface une couche de liquide appelée Carry Over Layer, d'épaisseur  $H$  dépendant de la vitesse de sortie du bain selon [53] :

$$H = \sqrt{\frac{\mu v}{\rho g}} Ca^{1/6}$$

Avec:

$\mu$ : viscosité dynamique du milieu;

$v$ : vitesse d'extraction des tranches;

$g$ : accélération terrestre;

$Ca$  : nombre de capillarité =  $\frac{\mu v}{\gamma}$

Soit pour l'eau à 20°C ( $H$  en cm,  $v$  en  $\text{cm s}^{-1}$ ) Pour une vitesse d'extraction lente l'épaisseur de la couche entraînée est faible (32  $\mu\text{m}$  à 10  $\text{cm s}^{-1}$ ). Pour des vitesses de robots industriels, l'épaisseur de la couche entraînée est plus importante (95  $\mu\text{m}$  à 50  $\text{cm s}^{-1}$ ). Cette couche contient les espèces chimiques du bain et également dans certains cas une partie importante de la contamination qui vient d'être extraite de la surface (particules, métaux, etc...).

Le rinçage consiste donc à désorber les espèces chimiques de la surface des substrats laissés par l'étape de nettoyage précédente, tout en limitant le redépôt de contamination.

La vitesse de rinçage dépend de la cinétique de désorption des espèces et de la vitesse de leur diffusion à l'extérieur de la couche qui sera à son tour entraînée vers l'étape de séchage [54].

### 2.4.1.5 Séchage

Le séchage des substrats constitue également une étape critique du nettoyage. Il consiste à éliminer physiquement la couche entraînée de la surface du substrat afin d'éviter son évaporation [40].

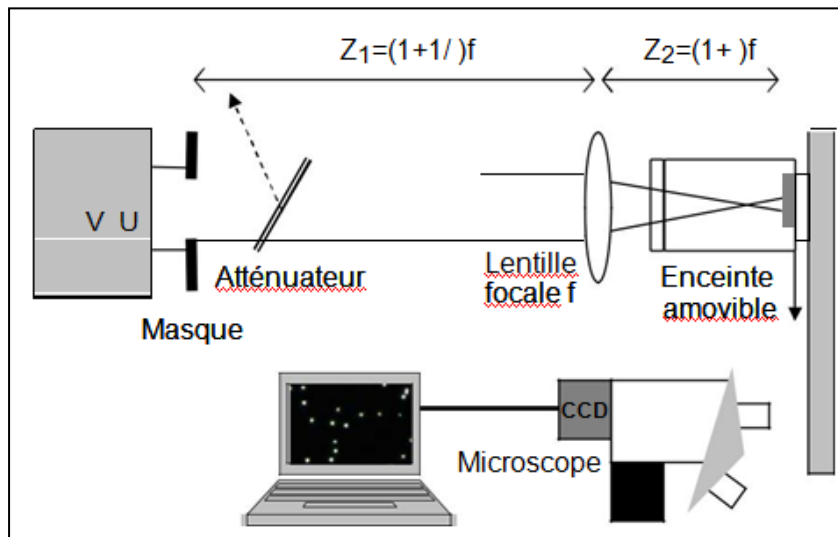
## 2.4.2 Techniques physiques de préparation

### 2.4.2.1 Traitement du silicium par laser

Les traitements superficiels par laser liés à l'interaction laser-matière sont des procédés très intéressants dans les applications industrielles. L'application des lasers varie d'un domaine à un autre, qu'il s'agisse de la conservation des œuvres d'art (le nettoyage par laser) [55], le domaine médical (la décontamination par laser) ou encore la microélectronique [56]. C'est l'interaction entre l'impulsion lumineuse et la contamination qui est à l'origine du nettoyage. L'énergie des photons absorbés par la couche de contamination est transformée en énergie mécanique qui vient vaporiser la contamination. Pour réaliser un nettoyage de surface du silicium par laser, la voie la plus facile à

## Chapitre 2 : Phases de préparation de la surface de silicium

mettre en œuvre consiste à réaliser une ablation de la contamination organique par contact direct sous irradiation. Néanmoins, cette méthode dépend directement de la composition des matériaux. Pour des applications spécifiques telles que l'enlèvement de résidus organiques, ce procédé se révèle efficace. Il mérite donc d'être étudié plus en détails par les chercheurs scientifiques.



**Figure 2.5** - Dispositif expérimental de base pour l'étude expérimentale du procédé de nettoyage par laser [57].

La technique de l'image de masque est utilisée pour une irradiation uniforme d'une zone du substrat. Un système de repositionnement motorisé devant un microscope optique permet la caractérisation de la zone irradiée (Figure 2.5) [57].

- Comparer la position des particules avant et après irradiation pour évaluer la proportion de particules redéposées.
- Évaluer la taille de chacune des particules pour exclure les polluants de tailles très différentes des particules calibrées. Ces particules peuvent résulter de la pollution extérieure ou de l'agrégation des particules calibrées.

### 2.4.2.2 Traitement par plasma

Le nettoyage de surface par plasma a déjà montré son efficacité, notamment pour la fabrication en microélectronique. L'utilisation de plasmas permet d'obtenir des niveaux de propreté de surface importants dans le cas des surfaces contaminées par des films minces organiques. Qui sont également relativement bon marché par rapport aux solvants ou autres produits chimiques utilisés dans les procédés actuels. Les procédés plasmas représentent donc une alternative industriellement intéressante aux procédés actuels pour le nettoyage d'extrême surface. Le plasma

## Chapitre 2 : Phases de préparation de la surface de silicium

est un gaz qui a été soumis à une quantité d'énergie suffisante pour arracher les électrons de leurs atomes (phénomène d'ionisation). On crée ainsi des particules chargées négatives (électrons) et positives (ions issus de l'ionisation) dans le plasma. Cette caractéristique fait que le plasma se comporte différemment d'un gaz neutre en présence de champs électriques et/ou magnétiques. Le plasma est ainsi nommé "quatrième état de la matière" (après les états solide, liquide et gazeux) [58].

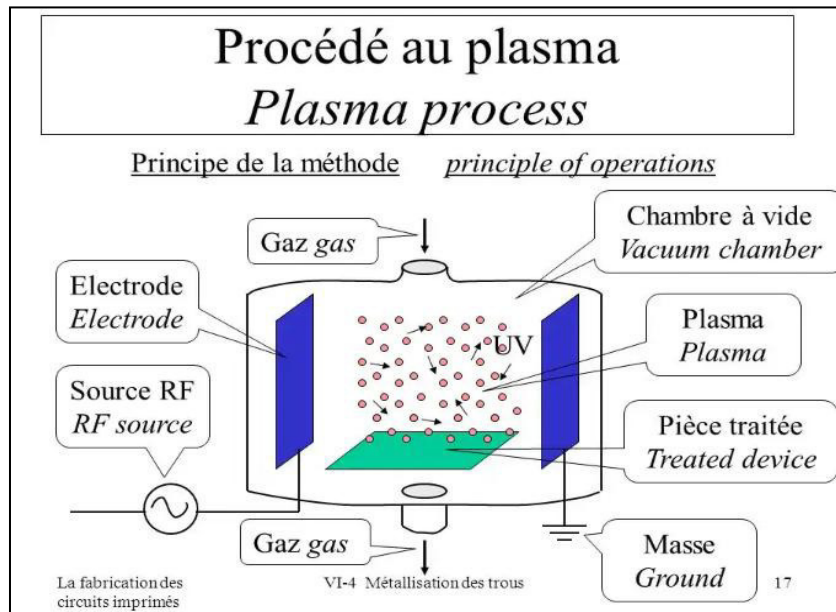


Figure 2.6 - Procédé au nettoyage des surfaces par plasma [58].

Il est donc important de connaître la composition chimique de la couche pour sélectionner un plasma de nettoyage adapté. Puisqu'il existe plusieurs plasmas de nettoyage et décapage ou gravure, on peut citer quelques exemples des plasmas : plasmas oxygénés ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,...), plasma azotés ( $N_2$ ,  $NH_3$ ), plasmas fluorés (type  $CF_4$ ,  $CHF_3$ ) et plasmas de gaz rares telle que ( $He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$ ).

Nous intéressons plus spécialement dans cette partie de ce chapitre à l'étude de préparation de la surface du silicium par les plasmas oxygènes.

### ❖ Par plasma oxygène

Des plasmas oxydants (contenant généralement du dioxygène) utilisés principalement pour le retrait de la résine photosensible sont à l'origine de modifications importantes. Ces effets sur la couche de surface peuvent être :

- Une déplétion totale en carbone dans la couche;
- la formation d'une couche dense de type  $SiO_2$ ;

## Chapitre 2 : Phases de préparation de la surface de silicium

Les plasmas oxygènes ( $O_2$ ,  $CO_2$ ...) donnent naissance à la formation de groupement fonctionnel oxygéné (hydroxyle, carbonyle, carboxyle, peroxyde). La fonctionnalisation des surfaces par des groupements hydrophiles de ce type permet d'augmenter leur mouillabilité et en principe leur aptitude à l'adhésion. Les plasmas oxygène et en particulier les plasmas  $O_2$  sont couramment utilisés pour éliminer les traces de contaminants organiques à la surface des substrats. L'oxydation plasma conduit à la dissociation de ces espèces et à la désorption de composés volatils ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) qui sont éliminés par les systèmes de pompage des réacteurs [35].

Parmi les applications les plus connues de l'oxydation plasma de la surface, on peut citer le décapage des résines photosensibles (photoresist stripping) utilisées en microélectronique (élimination des résidus après les étapes de photolithographie).

Le nettoyage par plasma oxygène élimine, généralement, même les résidus les plus fins de substances organiques.

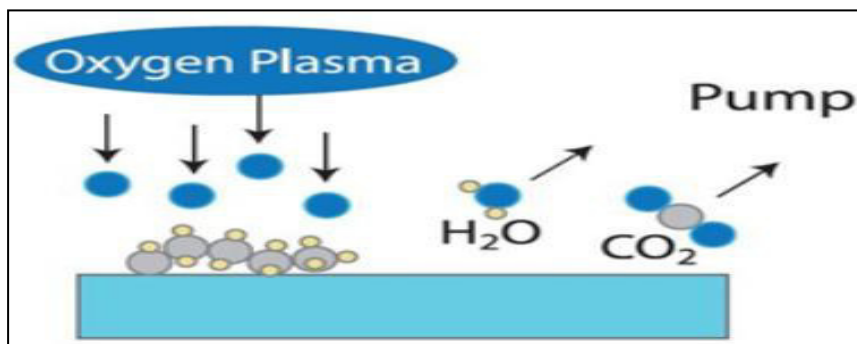


Figure 2.7 - procédé au nettoyage des surfaces par plasma oxygène [35].

Ils existent d'autres procédés utilisés pour la préparation des surfaces de silicium, parmi les plus intéressants pour les chercheurs scientifiques on peut citer :

### 2.4.2.3 Les fluides supercritiques

Un fluide supercritique est un fluide porté à une température supérieure à sa température Critique. Le  $CO_2$  supercritique est utilisé dans des procédés de nettoyage pour ses propriétés remarquables de solubilité des composés organiques. Il est reconnu comme étant un excellent solvant pour la suppression de contaminants non-polaires à partir de surfaces variées. Ce procédé est notamment utilisé pour du nettoyage de précision dans le domaine de la microélectronique [57].

### 2.4.3 Limitation des techniques physiques

Parmi les technologies susceptibles de parvenir à satisfaire les nouvelles exigences de semi-conducteurs et de micro-électronique, les procédés supercritiques, les lasers et les plasmas sont

## Chapitre 2 : Phases de préparation de la surface de silicium

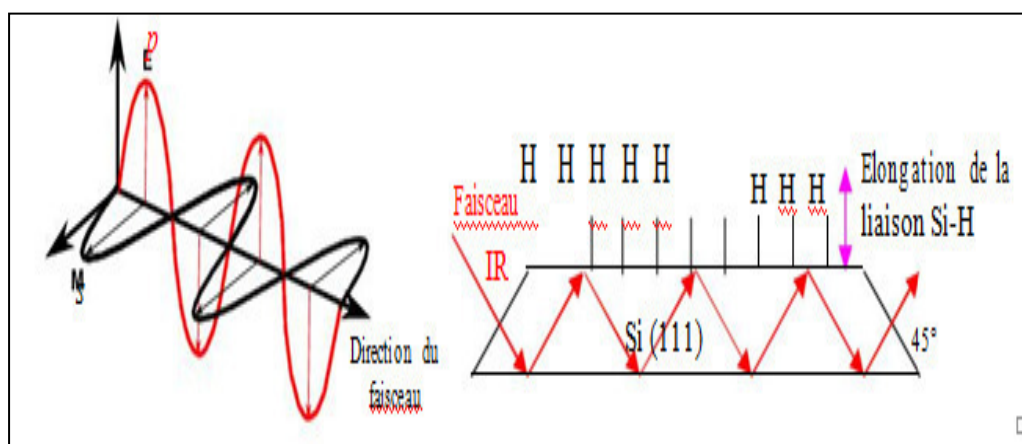
aujourd'hui les voies les plus prometteuses et sur lesquels se concentrent la plupart des efforts de recherche [58].

### 2.4.4 Caractérisation du silicium après traitement

L'étude expérimentale des procédés de nettoyage et de décapage de la surface du silicium nécessite l'utilisation des techniques de caractérisation. Afin de vérifier que l'on a bien abouti à des surfaces propres, planes et idéalement passivées (chaque site terminé par une liaison Si-H), différentes caractérisations ont été effectuées. La morphologie de la surface est contrôlée par microscopie à force atomique (AFM) (voir Annexe 1). La nature chimique de l'interface est inspectée par spectroscopie infrarouge (FT-IR) en mode ATR et spectroscopie de photoélectrons XPS [59].

#### 2.4.4.1 Exemple de caractérisation d'un substrat de silicium par spectroscopie infrarouge (FT-IR) en mode ATR

L'un des avantages de la spectroscopie FT-IR est sa capacité à identifier des groupes fonctionnels tels que C=O, N-H ou C-H, etc... via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Afin de vérifier la qualité microscopique de la surface, le type d'hydrures présents et l'orientation des liaisons Si-H peuvent être déterminés par des mesures de spectroscopie infrarouge en mode ATR (Attenuated total reflection) en lumière polarisée. Idéalement, la préparation effectuée permet d'obtenir uniquement des monohydrures avec une liaison Si-H perpendiculaire à la surface [60]. Le faisceau infrarouge peut être polarisé en *S* ou en *P*, selon la direction du champ électrique, perpendiculaire ou parallèle au plan d'incidence. La Figure 2.8 montre que lorsque la liaison Si-H est perpendiculaire à la surface, la vibration d'élongation  $\nu_{\text{Si-H}}$  à  $2083 \text{ cm}^{-1}$  est uniquement détectable en polarisation *P* (pas de composante en polarisation *S*).



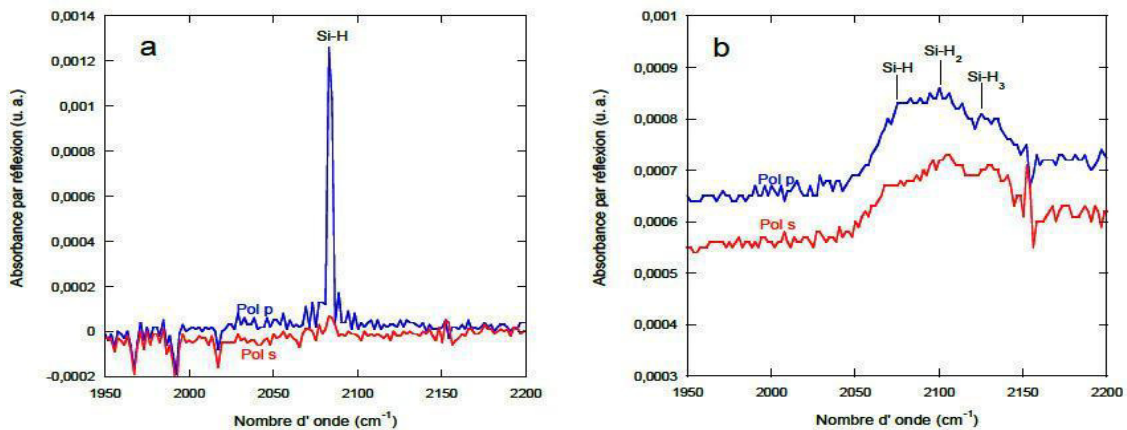
**Figure 2.8** - mise en évidence par polarisation du faisceau infrarouge de l'orthogonalité de la liaison Si-H par rapport à la surface de silicium (111) [60].

## Chapitre 2 : Phases de préparation de la surface de silicium

Les spectres infrarouges de deux surfaces fraîchement hydrogénées, l'un dans du  $\text{NH}_4\text{F}$  et l'autre dans du  $\text{HF}$  sont visibles sur la Figure 2.9. La référence étant la surface oxydée obtenue après nettoyage dans le piranha.

La Figure (2.9.a) montre les spectres d'une surface hydrogénée dans  $\text{NH}_4\text{F}$  en polarisation  $P$  et  $S$ , on remarque l'apparition d'un pic correspondant à la vibration d'élongation  $\nu_{\text{SiH}}$  à  $2083 \text{ cm}^{-1}$  en polarisation  $P$  seulement. En polarisation  $S$  la taille du pic est négligeable par rapport à celui visible en polarisation  $P$ , qui prouve que la grande majorité des liaisons  $\text{SiH}$  sont orientées perpendiculairement à la surface de l'échantillon. L'aire de ce pic correspond à une concentration d'atomes en surface égale à  $7,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

La Figure (2.9.b) montre une surface préparée dans  $\text{HF}$ . Le signal obtenu est visible pour les deux polarisations. On observe un triplé autour de  $2087, 2115$  et  $2137 \text{ cm}^{-1}$  attribué aux modes de vibration d'élongation des liaisons  $\text{Si-H}$ ,  $\text{Si-H}_2$  et  $\text{Si-H}_3$ , respectivement. Ceci confirme la rugosité de surface à l'échelle atomique.



**Figure 2.9** - Spectres ATR-FTIR des siliciums hydrogénés dans  $\text{NH}_4\text{F}$  (a) et  $\text{HF}$  (b), prise à la fois en polarisation  $P$  (bleu) et  $S$  (rouge) [60].

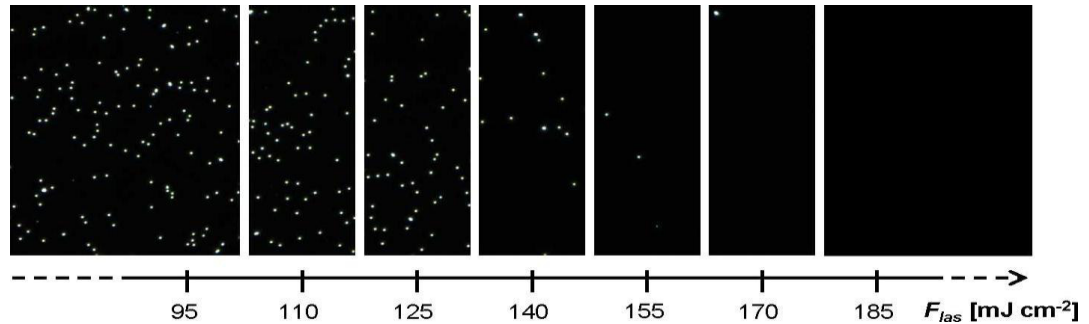
La photoluminescence confirme donc que pour éviter toute oxydation du substrat, l'étape suivante de greffage par substitution des atomes d'hydrogène liés à la surface du silicium par des molécules organiques doit être réalisée le plus rapidement possible. Cela se justifie d'autant plus qu'une fois greffée, la surface apparaît plus stable face à l'oxydation.



## Chapitre 2 : Phases de préparation de la surface de silicium

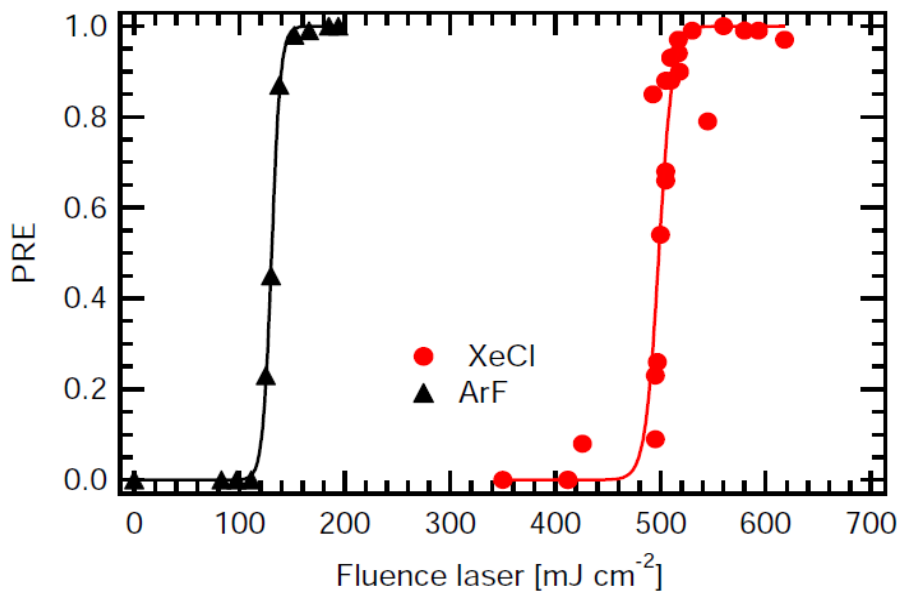
### 2.4.4.2 Exemple de caractérisation d'un substrat de silicium par microscopie à force atomique (AFM)

La Figure 2.10. Illustre l'évolution de l'efficacité d'enlèvement des particules de  $\text{SiO}_2$  de rayon  $R = 250$  nm sur un substrat de Si en fonction de la fluence d'irradiation. Chaque image correspond à l'irradiation par une impulsion du laser ArF sous une pression résiduelle de  $5 \times 10^{-2}$  Pa.



**Figure 2.10** - Observations en microscopie optique à fond noir d'une surface de Si irradiée par une impulsion laser ( $\lambda_{\text{las}} = 193$  nm) de durée 15 ns sous une pression résiduelle de  $5 \times 10^{-2}$  Pa. Pour montrer l'efficacité du nettoyage, des particules de  $\text{SiO}_2$  de rayon  $R = 250$  nm ont préalablement été déposées sur la surface [57].

Les données extraites de l'analyse statistique d'images réalisées pour les mêmes conditions d'irradiation que les images (2.11) sont données sur la Figure 2.11. À partir de l'évolution de l'efficacité en fonction de la fluence, on peut alors estimer le seuil d'enlèvement des particules. Avec la source ArF, on commence à observer l'enlèvement de particules à partir d'une fluence de  $110 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Pour une fluence supérieure à  $150 \text{ MJ cm}^{-2}$ , on obtient 100% d'enlèvement. La transition  $\phi_{F_{\text{las}}}$  de l'efficacité (passage de 0% à 100%) est de  $40 \text{ MJ cm}^{-2}$ . En réalité, les situations expérimentales peuvent mener à des largeurs de transition très différentes. Par conséquent, pour comparer les résultats on utilise la valeur de fluence  $F_{\text{th}}$  correspondant à une efficacité de 50%. Dans cette situation, on retient comme seuil d'enlèvement la valeur  $F_{\text{th}} = 130 \text{ MJ cm}^{-2}$ .



**Figure 2.11** - Efficacité d'enlèvement des particules de SiO<sub>2</sub> de rayon R = 250 nm sur substrat de Si par les sources ArF ( $\lambda_{\text{las}} = 193 \text{ nm}$ ,  $\tau_{\text{las}} = 15 \text{ ns}$ ) et XeCl ( $\lambda_{\text{las}} = 308 \text{ nm}$ ,  $\tau_{\text{las}} = 50 \text{ ns}$ ). On constate que le seuil d'enlèvement est significativement plus faible en utilisant la source ArF [57].

### 2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, une étude globale des différentes procédures de préparation des surfaces de silicium (hydrogénation, activation) avant greffage a été faite. Une première partie a été consacrée à l'étude des différentes sources de contamination des surfaces et des méthodes chimiques et physiques de prétraitement (nettoyage et décapage) de ces surfaces.

Nous avons évoqué, dans une deuxième partie, quelques méthodes de caractérisation des surfaces prétraitées. Enfin, nous avons cité deux exemples de caractérisations d'une surface de silicium mettant en évidence deux techniques particulièrement intéressantes, à savoir la spectroscopie infrarouge et la microscopie à force atomique.

## **Chapitre3**

### **Mécanisme de fonctionnalisation du silicium**

## Chapitre 3 : Mécanisme de fonctionnalisation du silicium

---

Après avoir vu au chapitre 2 les étapes nécessaires pour l'activation des surfaces de silicium (obtention de surfaces hydrogénées), nous allons présenter dans ce chapitre le mécanisme de fonctionnalisation de ces surfaces. Ainsi, Nous verrons comment modifier la surface de silicium par un greffage covalent en utilisant comme précurseurs des silanes et plus précisément le 3-(Aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) appartenant à la catégorie des éthoxysilanes. Ce choix ne s'est pas au hasard mais pour un objectif bien défini qui est l'obtention de terminaisons amines. Les plateformes greffées obtenues subiront par la suite une phase de caractérisation afin de détecter la présence de ces amines. A la fin de ce chapitre, un protocole expérimental de fonctionnalisation du silicium sera établi.

### 3.1 Introduction

Au milieu des années 90, la modification des surfaces de silicium hydrogénées a été largement étudiée en raison de ses divers domaines d'application, de la microélectronique aux biocapteurs [61]. Elles présentent des propriétés électroniques et chimiques bien meilleures que les interfaces Si/SiO<sub>2</sub>. Dans le cadre de notre étude, les surfaces terminées par des groupements aminés sont particulièrement intéressantes, on rencontre dans la littérature plusieurs travaux qui s'y ont intéressés. Par exemple, les travaux de Chidsey et al. [27], ont initié un vaste effort ayant abouti à la mise au point de nombreuses techniques de greffage de monocouches de molécules organiques sur la surface hydrogénée du silicium, permettant ainsi sa fonctionnalisation.

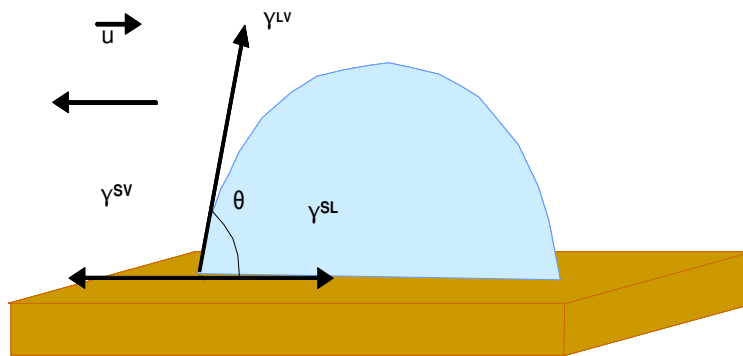
### 3.2 Caractéristiques de la surface à traiter

La modification de la surface du silicium par des espèces organiques suscite un intérêt de plus en plus accru. Les monocouches organiques greffées de façon covalente sur des surfaces de silicium hydrogénées Si-H, présentent une stabilité chimique acceptable et possèdent de bonnes propriétés électroniques [62]. Par ailleurs, l'attachement covalent sur une surface de silicium nécessite un prétraitement de surface qui consiste en deux étapes : nettoyage et décapage. Ce prétraitement qui est une activation de la surface joue un rôle très important avant la modification de la surface du silicium. Elle permet d'obtenir une surface propre hydrophile, et permet en même temps la création de groupements hydrogénés.

### 3.2.1 La mouillabilité

#### 3.2.1.1 Définition

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. C'est un paramètre fondamental dans un grand nombre d'applications industrielles comme l'automobile, les textiles, les peintures et les adhésifs. La mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact ( $\theta$ ) du liquide sur le solide qui dépend de trois tensions inter faciales solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur [63] représentées respectivement par  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$  sur la Figure 3.1.



**Figure 3.1** - Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide.  $u$  étant le vecteur unitaire [63].

A l'équilibre, la somme des trois forces appliquées à la surface est nulle. Ce qui conduit à la relation de Young:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

Cette relation n'est vraie que dans le cas où la goutte est en équilibre avec le support sur lequel elle est posée, celui-ci doit être lisse, homogène et plan. Elle présente un angle d'équilibre avec ce support noté  $\theta_E$ .

#### 3.2.1.2 Surface hydrophile et hydrophobe

Hydrophile et hydrophobe sont des termes utilisés fréquemment comme des descripteurs de surfaces. Une surface est hydrophobe si elle a tendance à ne pas adsorber l'eau ou à être mouillée par l'eau. Une surface est hydrophile si elle tend à adsorber l'eau ou à être mouillée par l'eau. Plus particulièrement, ces termes décrivent l'interaction de la couche limite de phase solide avec de l'eau liquide ou vapeur [63].

### 3.2.2 Angle de contact

L'angle de contact de l'eau sur un substrat est un bon indicateur de l'hydrophobicité ou l'hydrophilie du substrat. Pratiquement, l'hydrophobicité et l'hydrophilie sont des termes relatifs. La simple méthode quantitative pour définir le degré relatif d'interaction d'un liquide avec un substrat solide, est l'angle de contact d'une gouttelette liquide sur un substrat solide. Si l'angle de contact de l'eau est inférieur à  $30^\circ$ , la surface est désignée comme hydrophile car les forces d'interaction entre eau et surface sont presque égales aux forces cohésives de l'eau en vrac. Si l'angle de contact au bord avant étalement de l'eau est inférieur à  $10^\circ$ , la surface est souvent désignée comme super hydrophile à condition que la surface n'absorbe pas l'eau. Si l'angle de contact supérieur à  $90^\circ$ , la surface est désignée comme hydrophobe.

### 3.2.3 Réalisation de l'expérience de l'angle de contact

Les mesures de mouillabilité sont des mesures simples, qui permettent de mettre en évidence rapidement le caractère hydrophobe / hydrophile d'une surface ou d'une couche adsorbée sur cette surface.

Travaillant comme instrumentiste dans le domaine médical, je me suis prêté à l'expérience de l'angle de contact au laboratoire. Usant d'instruments simples servant à la stérilisation du matériel chirurgical, j'ai ainsi pu vérifier le degré de pureté d'une surface avant et après nettoyage (thermique) (Figure 3.2).

#### **Instruments:**

Un plateau, des gants stériles, deux lames de verre contaminées, un tube, une pipette graduée, un flacon de dakin, de l'eau oxygénée 10%, de l'eau et un microscope.

#### **Mode opératoire**

- Premièrement, j'ai procédé à la décontamination de l'une des deux lames en la trempant dans de l'eau oxygénée 10% pendant 10 minutes et en la mettant ensuite dans un autoclave de stérilisation sous une température de  $120^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes.
- Deuxièmement, j'ai déposé à l'aide d'une pipette graduée, une goutte d'eau sur chacune des deux lames (contaminée et décontaminée).

#### **Observation**

J'ai constaté après avoir déposé la goutte d'eau sur chacune des deux lames que :

- La goutte d'eau sur la lame contaminée a gardé une forme sphérique prouvant l'aspect hydrophobe de cette surface.

## Chapitre 3 : Mécanisme de fonctionnalisation du silicium

- La goutte d'eau sur la lame décontaminée s'est étalée en un film mince sur la surface prouvant l'aspect hydrophile de cette surface.
- J'ai refait la même expérience avec une goutte de Dakin pour avoir une meilleure visibilité. J'ai constaté la même chose qu'avec la goutte d'eau.

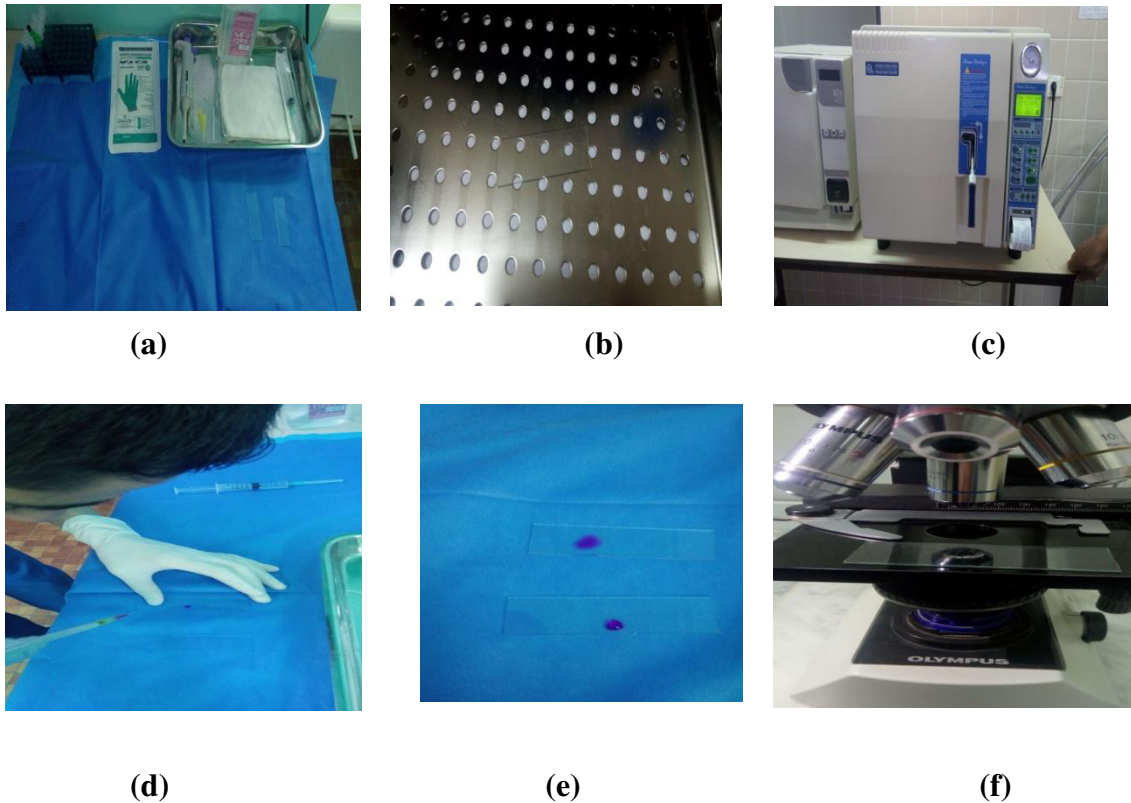


Figure 3.2 - Expérience de l'angle de contact réalisée en laboratoire.

### 3.3 Silanisation

La fonctionnalisation d'une surface inorganique par des molécules organiques de type organosilanes, *i.e.* la silanisation de surface, est une méthode fréquemment utilisée pour modifier la surface d'un substrat en assurant une liaison forte substrat/molécule. La silanisation de surface a été mise au point en 1982 par Plueddeman et al [64]. D'abord développée pour modifier la surface d'oxydes métalliques et de verres, elle a ensuite été adaptée à d'autres types de substrat. De manière générale, les organosilanes sont immobilisés via la formation de liaisons covalentes O-Si-O entre les groupements alcoyles (OR) du silane et les groupements hydroxyles (OH) présents à la surface du substrat.

On rencontre dans la littérature de nombreux travaux concernant la fonctionnalisation, *via* le greffage d'organosilanes, de métaux dont la surface a été préalablement oxydée (silicium [65], titane [66]). La plupart des réactions de greffage sont effectuées dans des solvants anhydres comme

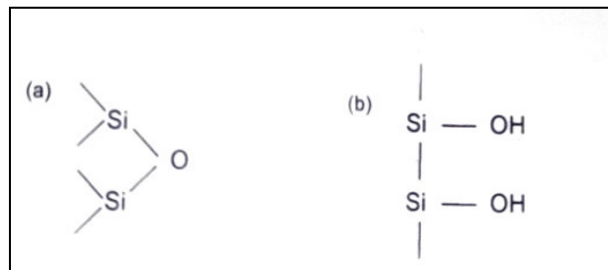
## Chapitre 3 : Mécanisme de fonctionnalisation du silicium

le toluène, l'hexane ou le chloroforme alors que les conditions de réactions de silanisation diffèrent selon les travaux. La stratégie générale de la modification de la surface de silicium, est globalement la même que celle employée avec les autres métaux et les polymères : activation et silanisation de la surface, greffage [65].

### 3.3.1 Principe

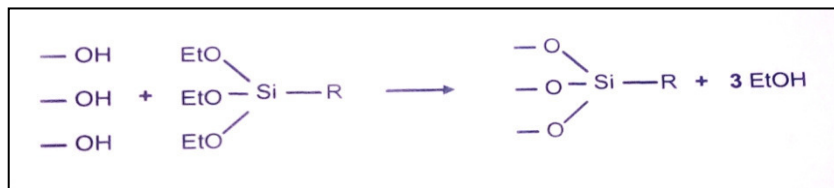
La silanisation permet alors d'obtenir une couche d'accrochage qui assure la fixation entre le substrat de silicium et les molécules à greffer (selon l'objectif visé).

Les atomes Si de surface conservent leur coordination avec quatre atomes d'oxygène sous forme de groupe silanols ou de ponts siloxanes (Figure 3.3) [7].



**Figure 3.3** – (a) Pont siloxane et (b) groupe silanol [7].

Les groupements de surface doivent être sous leur forme silanol car la fixation de molécules organiques (comme les silanes) à la surface du silicium implique un greffage covalent où les silanols en surface réagissent avec un organosilane (Figure 3.4).



**Figure 3.4** - Schéma d'une réaction de silanisation. Les silanols en surface réagissent avec un organosilane trifonctionnel où EtO est le groupement fonctionnel pouvant réagir avec les silanols et R le groupement organique à fixer [7].

Trois organosilanes peuvent être utilisés : mono, di et trifonctionnels, Il est important de noter que les organosilanes peuvent créer trois liaisons covalentes avec les molécules voisines ou le substrat. Les organosilanes forment ainsi un réseau tridimensionnel de liaisons covalentes très fortes, appelées siloxanes (Si-O-Si).



## Chapitre 3 : Mécanisme de fonctionnalisation du silicium

### 3.3.2 Définition d'un organosilane

Un organosilane est un composé organique fonctionnel de formule générale  $R_nSiR'_{(4-n)}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) où  $R'$  désigne un groupement hydrolysable (alcoyle, halogénure ou carboxylate) et  $R$  un groupement organique à courte chaîne non hydrolysable [64]. Le terme «fonctionnalité» désigne le nombre de groupements  $R'$  hydrolysables auxquels l'atome de silicium est lié (Figure 3.5).

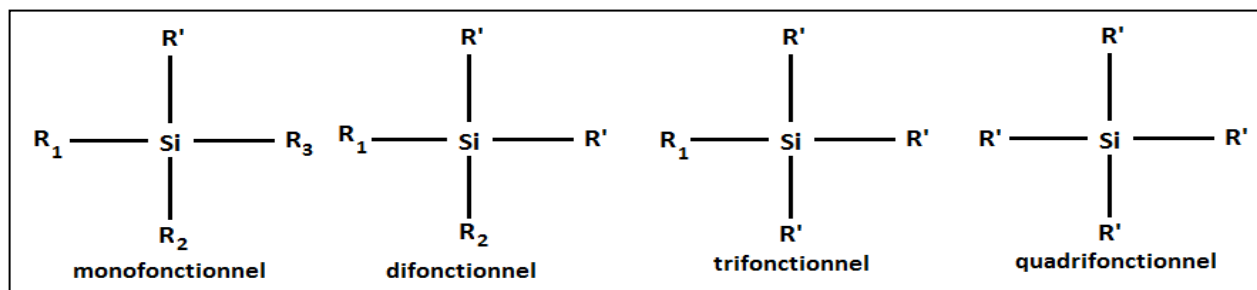


Figure 3.5 - Les différentes fonctionnalités des organosilanes [64].

Quelques types d'organosilanes commerciaux utilisés comme agents de couplage sont résumés dans le Tableau 3.1.

Groupe fonctionnel			
Description chimique	Structure	Avec polymère	Avec substrat
3-Chloropropyltriméthoxysilane Vinyltriéthoxysilane	$ClCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	Chloro	Methoxy
$\gamma$ -Glycidoxypropyl Triméthoxysilane	$CH_2CHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 	Aliphatique Époxyde	Methoxy
3-(Aminopropyl)-triéthoxysilane	$NH_2CH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$	Amino	Ethoxy
N- $\beta$ -(Aminoéthyl) Aminopropyl- Triméthoxysilane	$NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$	Amino Diamino	Methoxy

Tableau 3.1- les différents types commerciaux de silane [67].

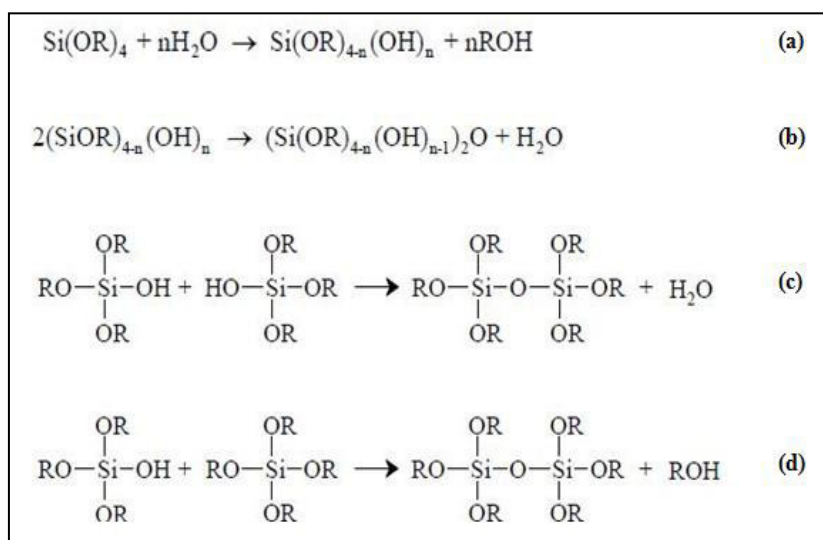
## Chapitre 3 : Mécanisme de fonctionnalisation du silicium

### 3.3.2.1 Réactivité chimique d'un organosilane

Lorsqu'un organosilane se trouve en milieu aqueux, il se produit en premier lieu une réaction d'hydrolyse qui transforme les fonctions alcoyles portées par l'organosilane en des groupements silanols réactifs et engendre la formation d'alcool ROH (Figure 3.6, équation (a)).

Dans un deuxième temps, une réaction d'homocondensation est observée. Elle consiste en la condensation des groupements silanols précédemment formés sur eux-mêmes aboutissant à la formation d'oligomères et conduit à la libération d'eau (Figure 3.6, équation (b)).

L'homocondensation des organosilanes multifonctionnels donne lieu à la formation de liaisons siloxanes Si-O-Si. Cette liaison se forme soit par réaction entre deux groupements silanols en libérant une molécule d'eau (Figure 3.6, équation (c)) soit par réaction entre un groupement silanol et un groupement alcoyle avec la libération d'une fonction alcool comme le montre la Figure 3.6, équation (d) [68].



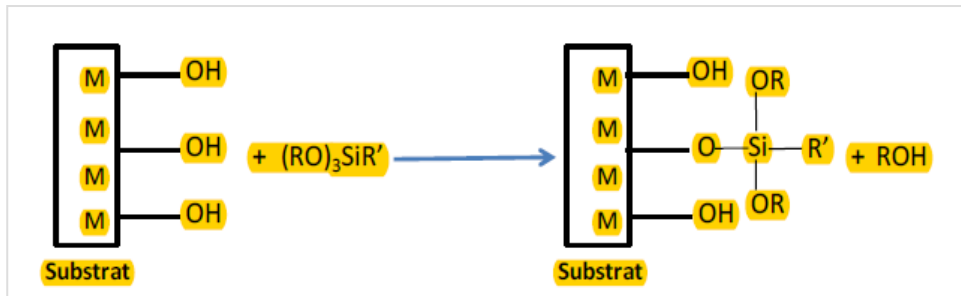
**Figure 3.6** - Réactions d'hydrolyse et d'homocondensation des organosilanes trifonctionnels dans le cas où X = OR [68]

Cette réaction de condensation peut avoir lieu à la surface du substrat si ce dernier présente des groupements hydroxyles (OH) en surface. Le mécanisme de cette réaction, dite hétérocondensation, est similaire à celui de l'homocondensation. Il aboutira à la formation de liaisons covalentes M-O-Si où M représente un élément chimique existant dans la structure du substrat et portant les sites de surface de type OH.

## Chapitre 3 : Mécanisme de fonctionnalisation du silicium

Le substrat peut être soit un matériau organique (e.g. un polymère) soit un matériau inorganique (e.g. un métal ou une céramique).

La Figure 3.7 montre un schéma général de la réaction d'hétérocondensation d'un organosilane à la surface d'un substrat.



**Figure 3.7** - Schéma représentatif de la réaction d'hétérocondensation d'un organosilane à la surface d'un substrat dans le cas où  $X = OR$  [68].

### 3.3.3 Paramètres influençant la silanisation

La réaction de silanisation est très sensible aux conditions opératoires et est influencée par différents paramètres réactionnels représentés par l'organigramme de la Figure 3.8. Ces paramètres vont jouer sur la densité, l'architecture et la répartition des organosilanes à la surface du substrat.

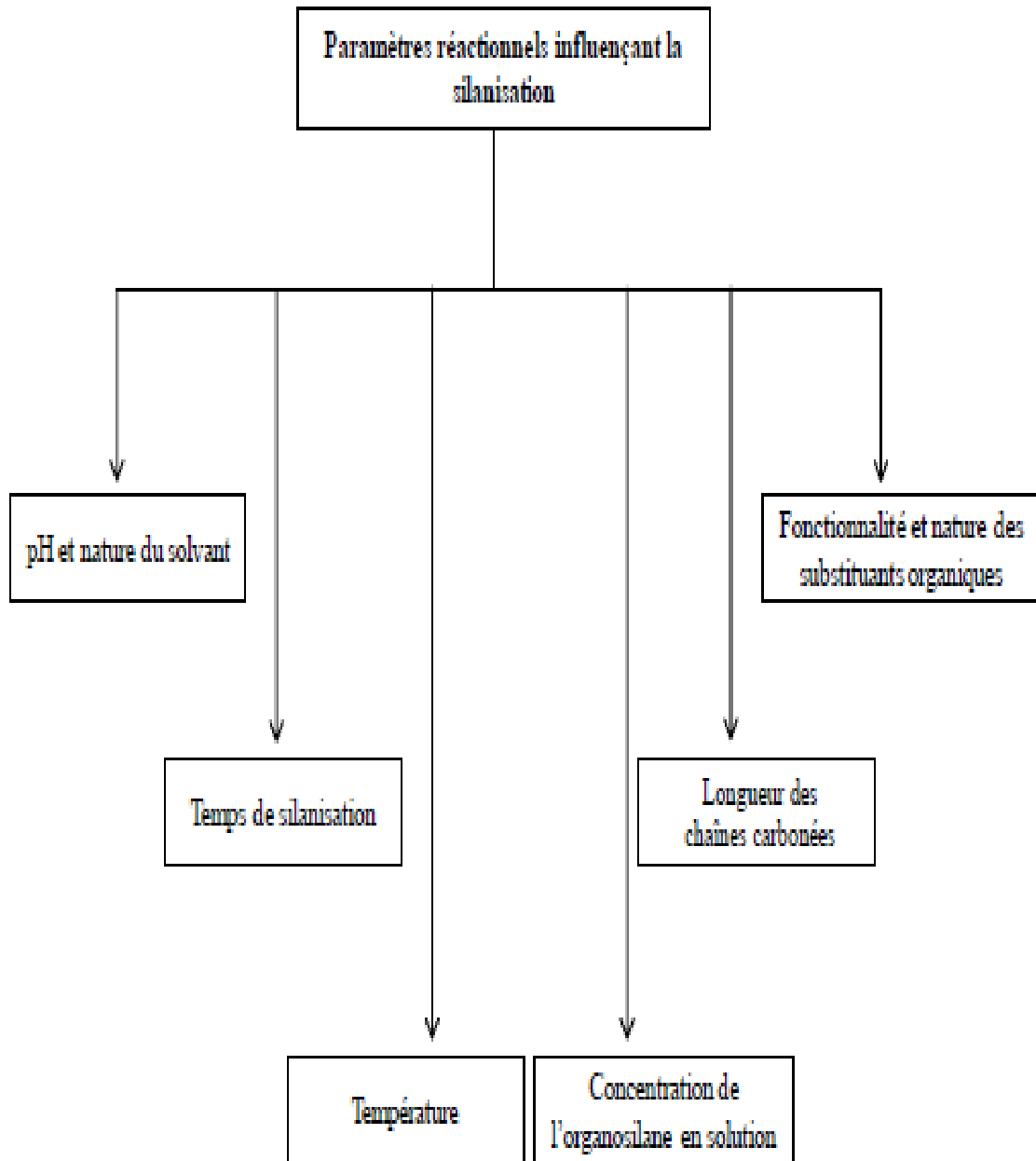


Figure 3.8 - Organigramme des paramètres influençant la réaction de silanisation [68].

### 3.3.3.1 Effet du pH et de la nature du solvant

Le pH du milieu réactionnel ainsi que la nature du solvant (aqueux/anhydre) vont influencer les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation. C'est pourquoi, afin de contrôler la réaction, les silanisations sont généralement effectuées en milieu anhydre en utilisant un solvant aprotique apolaire et sous un balayage gazeux (argon ou azote).

## Chapitre 3 : Mécanisme de fonctionnalisation du silicium

Le Tableau 3.2 résume l'influence du milieu réactionnel sur les différentes réactions rencontrées au cours de la silanisation d'un substrat.

Paramètre	Ph			Nature du solvant		Quantité d'eau		
	Acide	Neutre	Basique	Anhydre	Aqueux	Absence	Faible	Excès
réaction								
Hydrolyse	+	-	+	-	+	-	-	+
homocondensation	-	-	-	-	+	-	+	+
hétérocondensation	+	-	+	+	-	+	+	-

**Tableau 3.2** - Influence du milieu réactionnel sur les réactions d'hydrolyse, d'homocondensation et d'hétérocondensation (+ signifie que la réaction est favorisée et – signifie que la réaction est défavorisée) [69].

La réaction d'hydrolyse est minimisée autour de pH 7. En effet, cette réaction requière l'emploi d'acides (exemple: acide acétique) ou de bases (exemple : ammoniacque). L'homocondensation sera fortement influencée par le pH du milieu réactionnel. Un milieu acide (au minimum autour de pH 2), ralentira l'homocondensation alors qu'elle sera favorisée en milieu basique. La réaction d'hétérocondensation peut, quant à elle, avoir lieu en milieu acide ou basique [69].

### 3.3.3.2 Effet de la température

La température, lors de la réaction de greffage, est un paramètre important car elle influence la nature des réactions (homocondensation vs hétérocondensation) et la structuration des couches d'organosilanes formées à la surface du substrat.

On peut définir deux grandes écoles, concernant l'influence de la température.

- La première suppose que l'augmentation de la température de silanisation aboutit à des couches d'organosilanes non organisées à la surface du substrat. Cette hypothèse a été confirmée par les travaux de Brzoska et al. [70].
- La deuxième école affirme le contraire. Elle indique qu'en augmentant la température de silanisation, des monocouches de plus en plus denses et ordonnées sont formées à la surface du substrat. Les principales études confirmant cette hypothèse sont celles de Furuzono et al. [71].

## **Chapitre 3 : Mécanisme de fonctionnalisation du silicium**

---

### **3.3.3.3 Effet de la concentration de l'organosilane en solution**

L'augmentation de la concentration de l'organosilane en solution influence non seulement la densité des molécules à la surface du substrat, mais aussi leur état de condensation et leur répartition. Généralement, l'augmentation de la concentration permet d'augmenter le taux de recouvrement de surface. Il existe une concentration optimale, qui correspond à l'encombrement stérique maximum de la surface par les molécules, au-delà de laquelle le taux de couverture reste stable et ne varie plus. Dans le cas d'organosilanes multifonctionnels, l'augmentation de la concentration en solution favorise l'apparition d'espèces plus condensées en surface [72].

### **3.3.3.4 Effet de la longueur de la chaîne carbonée et du temps de silanisation**

Dans la littérature, de nombreux travaux ont montré qu'un nombre de carbone (au niveau des chaînes non hydrolysables) suffisamment élevé engendre des multicouches auto-assemblées bien ordonnées et orientées perpendiculairement à la surface. Cette organisation est attribuée à des interactions très fortes entre les groupements portés par les chaînes et à l'encombrement stérique engendré par des chaînes carbonées de grande taille [73].

### **3.3.4 Sélection des silanes pour la modification de surface**

Les facteurs qui influencent la sélection des silanes pour la modification de surface sont :

- Concentration des groupements hydroxyles de surface.
- Type de groupements hydroxyles de surface.
- La stabilité hydrolytique des liaisons formées et les dimensions physiques ou les caractéristiques du substrat.

## Chapitre 3 : Mécanisme de fonctionnalisation du silicium

Le Tableau 3.3 montre comment doit se faire le choix des substrats selon l'efficacité du silane. La modification de la surface est maximisée lorsque les silanes réagissent avec la surface du substrat et présentent le nombre maximal de sites accessible avec des énergies de surface appropriées.

Le choix du silane comme précurseur doit être approprié au substrat (nombre des sites, type des groupements) qui est destiné pour le greffage. Chaque substrat a un type de silane spécial.

	substrat
<b>Excellent</b>	Silica
	Quartz
	Aluminum
	Alumino-silicates
	Silicon
	Copper
	Tin(SnO)
	Talc inorganic oxides(e.g
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	Steel,Iron
<b>Good</b>	Asbestos
	Nickel
	Zinc
	Lead
<b>Slight</b>	Marble,chalk(CaSO <sub>4</sub> )
	Gypsum(CaSO <sub>4</sub> )
	Barytes(BaSO <sub>4</sub> )
	Graphite
<b>POOR</b>	Carbon black

**Tableau 3.3** - Sélection des substrats selon l'efficacité du silane [64].

## Chapitre 3 : Mécanisme de fonctionnalisation du silicium

Dans notre étude, On peut citer quelques paramètres rencontrés dans la littérature lors de la fonctionnalisation du substrat de silicium par des organosilanes.

Le Tableau 3.4 récapitule certains paramètres de greffage rencontrés dans la littérature lors de la fonctionnalisation du silicium par des molécules intermédiaires de type organosilanes.

Réf.	Substrat	Silane	Concentration en silanes	Conditions de réaction	solvants	Rinçage/Séchage
[73]	Silicium	Octadécyltrichlorosilane	1mM	Immersion à T ambiante	Toluène anhydre	-
[23]	Silicium, silice	Alkyltrichlorosilanes	0,1-0,5%v-v	Immersion de 1 à 48 h à T ambiante	Hexadécane	Rinçage dichlorométhane
[70]	Oxyde de Silicium	n-Alkyltrichlorosilanes	0,001M	Agitation à T <sub>max</sub> = 60°C	n-Alcanes	Rinçage eau (3 fois), séchage à l'étuve
[74]	Silicium	3-aminopropyltriéthoxylesilane	2%v-v	Immersion : 15 min à 24 h	Toluène anhydre, tampon phosphate salin	Rinçage (solvant non précisé), séchage sous azote

**Tableau 3.4** - Paramètres de greffage rencontrés dans la littérature lors de la silanisation des substrats par des organosilanes [68].



### 3.3.5 Processus de Silanisation par 3-(Aminopropyl)triéthoxysilane (APTES)

Dans la plupart de ces travaux le 3-(Aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) est utilisé comme molécule intermédiaire pour la modification de la surface du substrat. Les concentrations des organosilanes et les conditions de réaction utilisées sont différentes en fonction des travaux. Il est important de noter que la plupart des réactions de silanisation sont effectuées dans des solvants anhydres afin de limiter les réactions d'hydrolyse et d'homocondensation de l'APTES [121]. L'APTES comporte trois branches éthoxyles, et un groupement amine placé à l'extrémité de leurs chaînes carbonées non hydrolysable (Figure 3.9).

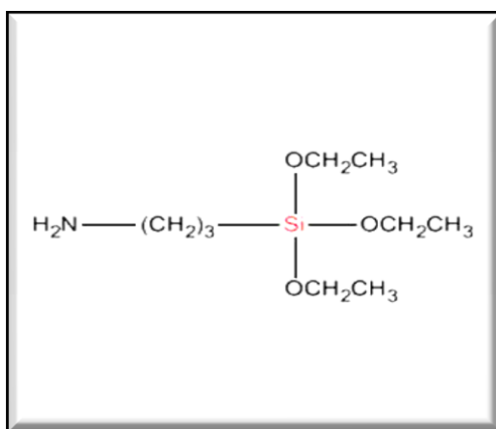


Figure 3.9 - Nature chimique de 3-(Aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) [64].

#### 3.3.5.1 Protocole de silanisation

##### a) Nettoyage par Piranha

Le substrat de Si fraîchement préparé est immergé dans une solution de Piranha, 1/ 3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30% et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 %) pendant 30 minutes. Cette étape permet de Supprimer toutes les impuretés organiques et de former une couche d'oxyde à la surface. Le tout est soigneusement rincé à l'eau DI et séché sous un flux d'azote. La densité surfacique des groupes OH formés ne change pas lors d'une exposition à l'air [75].

Le spectre IR présenté dans la Figure (3.10) selon la référence [76] montre que :

- La disparition des pics dus aux vibrations des liaisons SiH<sub>x</sub> associées aux bandes 2085, 2115, 2140 cm<sup>-1</sup>.
- L'apparition :
  - d'une large bande entre 3200 et 2720 cm<sup>-1</sup>, attribuée à la vibration d'élongation des liaisons O-H et SiO-H.
  - d'une bande de vibration importante de la liaison Si-O de 900 à 1100 cm<sup>-1</sup>.

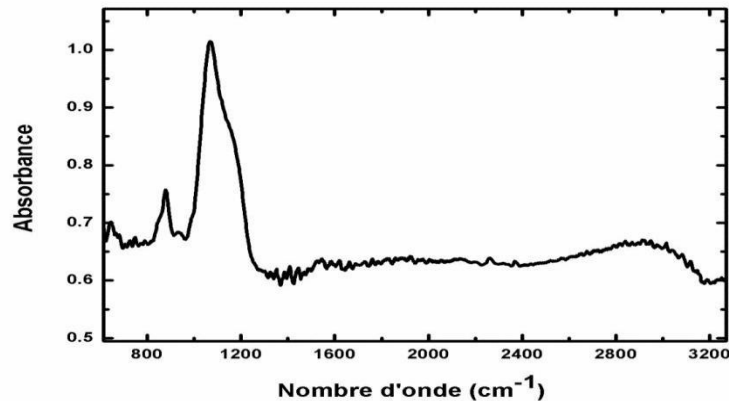
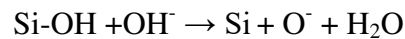


Figure 3.10 - Spectre IR du silicium oxydé [76].

L'activation du silicium consiste à créer des sites chargés négativement en surface, c'est-à-dire de transformer une partie des sites Si-OH en site Si-O<sup>-</sup>. Cette réaction se produit en milieu basique :



La surface de silicium doit être activée afin d'augmenter la densité de groupe silanol, nécessaire à la création de silanisation.

### b) greffage des molécules de silane

l'APTES a été greffé de manière covalente sur la surface de Si hydroxylé comme suit :

Le substrat du silicium est immergé dans une solution de 3% (v/v) d'APTES et 2% eau dans 95% (v/v) d'éthanol pendant 1 h à température ambiante sous agitation. L'emploi de toluène anhydre (0.01%) comme solvant permet de s'affranchir de l'influence du pH et de la présence d'eau dans le milieu réactionnel [76].

### c) rinçage

Le substrat est ensuite rincé avec de l'éthanol pour éliminer les traces d'APTES adsorbés sur la surface.

### d) séchage

Pour que le substrat soit parfaitement sec il est traité à 80°C pendant 20 min. (une température élevée risquerait d'endommager le substrat) et placé sous atmosphère d'azote pendant une nuit [75].

## Chapitre 3 : Mécanisme de fonctionnalisation du silicium

La surface maintenant porte des terminaisons  $\text{NH}_2$ . Les différentes étapes de la silanisation de la surface de silicium sont résumées dans la Figure 3.11.

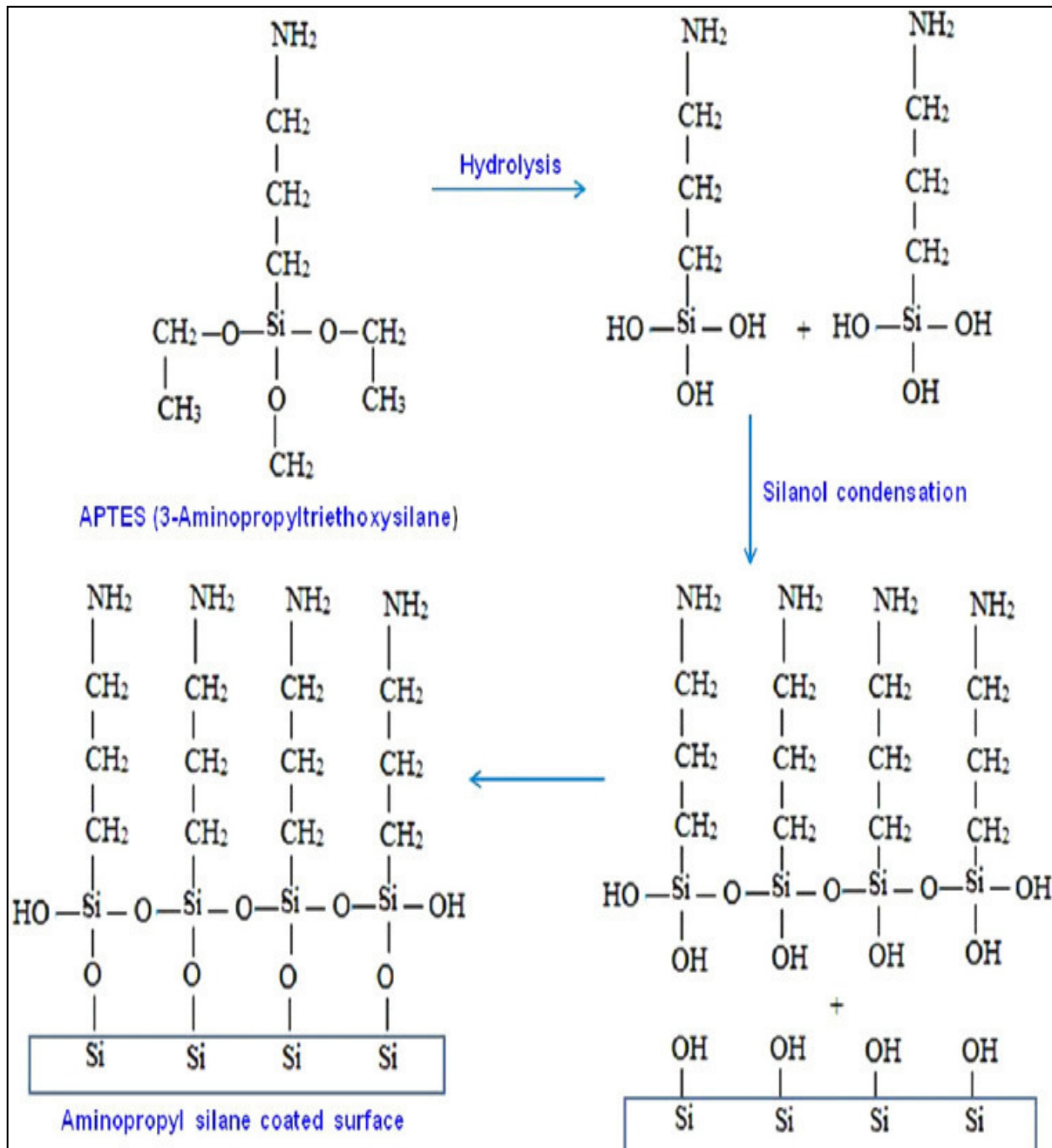
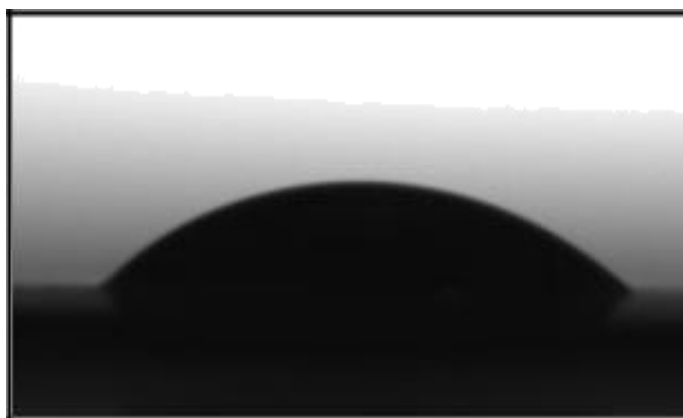


Figure 3.11 - Silanisation de silicium par L'APTES 3-(Aminopropyl)triéthoxysilane) [76].

### 3.4 Caractérisation des surfaces de silicium greffé

#### 3.4.1 Par angle de contact

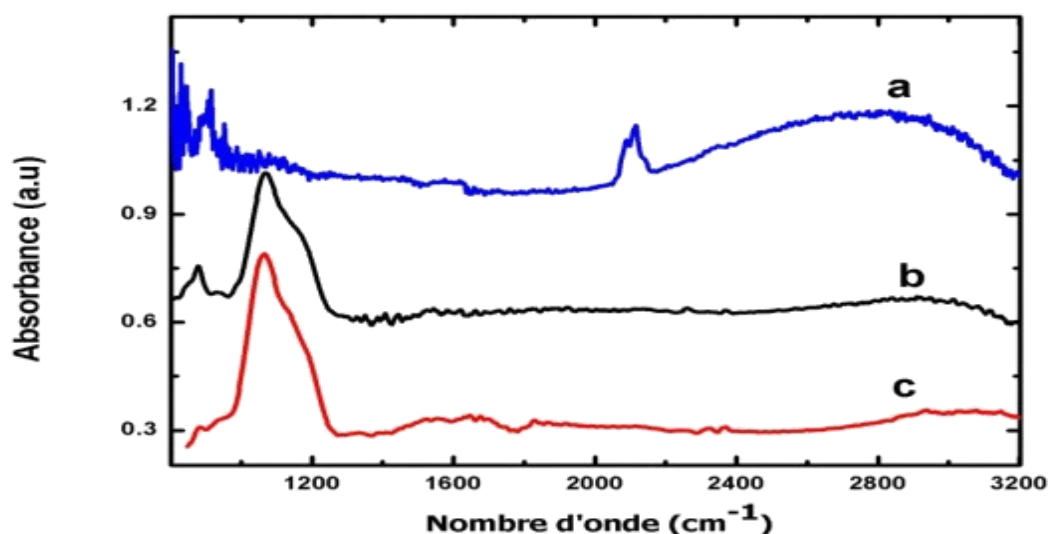
Après le greffage d'APTES sur silicium poreux oxydé, l'angle de contact a augmenté jusqu'à 40° (Figure 3.12) confirmant la transformation des fonctions OH en groupes NH<sub>2</sub> moins polaires. Les monocouches ainsi générées sont extrêmement compactes. Cela permet dans le cas de l'APTES d'apporter un grand nombre de fonctions amines disponibles pour une post-fonctionnalisation.



**Figure 3.12** - Photographie d'une goutte d'eau (3µL) déposée sur la surface du Si après greffage à l'APTES [76].

#### 3.4.2 Caractérisation FTIR du silicium après greffage à l'APTES

La Figure 3.13.a, présente le spectre FTIR d'une surface de Si fraîchement préparée. Après traitement de cette surface par une solution piranha, le spectre FTIR de la Figure 3.13.b montre une large bande d'absorption de l'oxyde entre 1000 et 1250 cm<sup>-1</sup> due aux modes d'élongation de la liaison Si-O-Si. La bande observée autour de 875 cm<sup>-1</sup> correspondant au mode de déformation Si-OH indique la formation de groupements hydroxyles. Après modification avec l'APTES, certains changements sont observés dans le spectre FTIR relatif à la surface Si-NH<sub>2</sub> (Figure 3.13.c). On remarque une diminution importante de l'intensité de la bande Si-OH à 875 cm<sup>-1</sup> en raison de la réaction de silanisation. Les faibles bandes d'absorption entre 1520 et 1700 cm<sup>-1</sup> sont désignés en tant que mode de déformation de -NH<sub>2</sub> et -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. La région spectrale ~ 1000-1250 cm<sup>-1</sup> implique une combinaison des modes de vibration des liaisons Si-O-Si [77]. Ces résultats attestent du fait que l'APTES soit ancré avec succès sur la surface de Si.



**Figure 3.13** - Spectre FTIR d'une surface de silicium. a) Avant modification. b) Après oxydation avec piranha. c) Après greffage à l'APTES [76].

Plus récemment, le silicium fonctionnalisé a trouvé sa place dans le domaine de la biologie. Des particules modifiées par des fonctions amines, ont ensuite été utilisées pour immobiliser des protéines [77] dans le but de réaliser des bioréacteurs et dans le domaine de la microélectronique pour la réalisation des biocapteurs [68].

### 3.5 Applications en Biotechnologie : Les biocapteurs

Depuis le premier biocapteur développé par Clark et Lyon au début des années 1960 [78], la recherche sur leur développement a connu ces dernières années un effort considérable en raison de leurs nombreuses applications potentielles, que ce soit dans le domaine médical, agro-alimentaire, ou du contrôle environnemental. Dans ce dernier cas, les biocapteurs sont considérés comme une solution alternative particulièrement intéressante, aux techniques analytiques traditionnelles telles que la chromatographie ou la spectrométrie (la chromatographie en phase gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), la chromatographie liquide haute performance (HPLC), couplée à la spectrométrie de masse (HPLC-MS), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ou encore la technique Inductively Coupled Plasma (ICP-MS). De plus, leur petite taille, leur facilité d'utilisation ou encore les possibilités qu'ils offrent pour réaliser des mesures sur site en font des outils particulièrement intéressants.

### 3.5.1 Définition

Un biocapteur est un dispositif analytique conçu pour transformer un phénomène biochimique en un signal mesurable. Il combine un composant biologique appelé "biorécepteur" et un "transducteur" représentant le mode de détection [79].

### 3.5.2 Les bio-récepteurs

Le fonctionnement des biocapteurs nécessite l'utilisation d'un bio-récepteur dont dépend le signal biologique émis. Au moins trois types de molécules bio-spécifiques peuvent jouer le rôle de bio récepteur. Les immuno-espèces (anticorps, antigène), les enzymes et les acides nucléiques (ADN, ARN) servent à concevoir respectivement des biocapteurs immunologiques, des capteurs enzymatiques, et des bio-puces [7].

### 3.5.3 Les transducteurs

Le transducteur est l'élément physique qui sert à exploiter la modification biochimique issue d'une interaction entre un analyte et le biorécepteur pour la transformer en signal électrique. Le type de transducteur sera choisi en fonction des modifications biochimiques se produisant au niveau du biorécepteur. Cette adéquation entre le transducteur et l'élément biologique permettra d'obtenir un signal sensible, facilement exploitable et avec un minimum de bruit de fond. Plus le bruit de fond sera faible, plus il assurera un seuil de détection bas et améliorera les performances du biocapteur [79].

## 3.6 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude du mécanisme de fonctionnalisation de la surface du silicium (fonctionnalisation par silanisation). Nous avons mis en avant l'intérêt porté au prétraitement des surfaces des substrats démontrant ainsi sa nécessité pour la réussite du greffage. Nous nous sommes basés sur le greffage de fonctions organiques au moyen d'agents intermédiaires, les ethoxysilanes. Ces précurseurs permettront d'obtenir des terminaisons amines dont des techniques de caractérisation telles que le FT-IR et l'angle de contact permettent de mettre en évidence leur présence et donc la réussite de l'opération de silanisation.

## **Conclusion générale**

Au cours de ce travail nous nous sommes tout particulièrement intéressés à la fonctionnalisation de la surface du silicium. Nous avons constaté lors de notre étude que les réactions qui accompagnent ce phénomène sont complexes, car le nombre des paramètres qui influencent la réactivité des organosilanes est important.

Selon l'étude faite, nous avons pu différencier entre le greffage et l'adsorption du silane, c'est-à-dire de préciser le caractère covalent ou non de la liaison. La connaissance de la nature de ce lien est importante pour juger de la stabilité chimique ou dans le temps des propriétés de la surface modifiée.

Le principal objectif de notre étude était de comprendre le mécanisme de fonctionnalisation des surfaces de silicium par des organosilanes. Afin de mieux comprendre la réactivité de ces silanes, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux (pH, température, etc...) sur leur interaction avec le silicium.

Les surface de silicium modifiées par des organosilanes de type ethoxysilanes (dans notre cas l'APTES) a été étudiée et un schéma de la reaction a été établi montrant le greffage des fonctions amines.

Afin de comprendre les reactions de greffage pour mieux les maîtriser, des techniques de caractérisation ont été citées telles que la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie à force moléculaire (AFM), etc...

Jusque-là, nous avons parlé de la fonctionnalisation des surfaces de silicium, mais il est primordial de citer l'importance du traitement préalable que doivent subir ces surfaces avant l'opération de silanisation, c'est-à-dire les phases de nettoyage et d'activation. En effet, il est important si ce n'est nécessaire de faire subir aux surfaces des substrats une décontamination poussée dans le but de les rendre hydrophiles. Le caractère hydrophile atteste non seulement de la propreté des surfaces à traiter mais aussi de la présence des groupements hydroxyles nécessaires à la réussite de la réaction de silanisation. Ainsi, dans cette optique, plusieurs traitements chimiques et physiques ont été cités.

Afin de vérifier le caractère hydrophile des surfaces à modifier, les mêmes techniques de caractérisation citées auparavant sont utilisées. En plus de ces techniques plus ou moins complexes, vient s'ajouter une technique simple mais efficace qui est la technique de l'angle de contact. Nous-même, nous nous sommes prêtés à l'expérience de l'angle de contact, dans notre lieu de travail.



## *Conclusion générale et Perspectives*

---

Nous avons pu constater le caractère hydrophobe et hydrophile d'une lame de verre avant et après décontamination.

En étudiant minutieusement les résultats recueillis dans la littérature sur la réactivité des organosilanes avec les surfaces de silicium, nous avons pu établir un protocole de greffage du silicium par un ethoxysilane. Ce protocole servira comme point de départ pour un projet futur de réalisation expérimentale d'un biocapteur avec comme support de base une plateforme en silicium.

### **Perspectives**

Compte tenu des résultats prometteurs qu'offre la silanisation sur silicium, il serait intéressant d'aboutir à une application en biotechnologie. En effet, le silicium est un matériau de prédilection en microélectronique, ce qui nous encourage à l'exploiter en biotechnologie. Une association de la microélectronique et de la biologie conduirait à une plateforme de pointe, la littérature en est la preuve d'ailleurs.

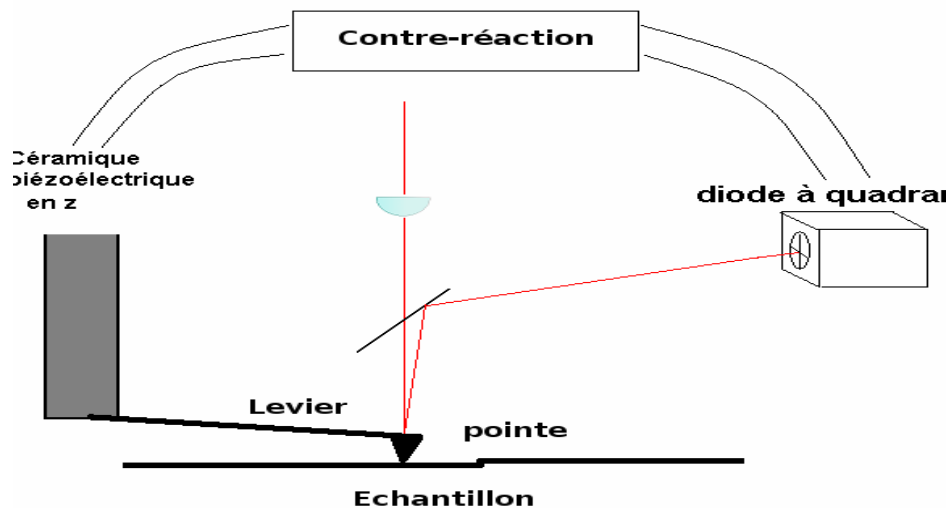
Dans cette perspective, il serait extrêmement intéressant de suivre le Protocole que nous avons proposé pour modifier la surface du silicium et obtenir des groupements fonctionnels amines qui serviront à immobiliser des molécules biologiques bioreceptrices pour une cible particulière. Donnons l'exemple du complexe Avidine Biotine.

# **Annexe**

## Annexe

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique de caractérisation structurale des surfaces. Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La courbure du levier est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure de celui-ci, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis arrive sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux (annexe a). Les déplacements  $x$ ,  $y$  et  $z$  se font grâce à une céramique piézo-électrique. Le balayage en  $x$ ,  $y$  peut aller de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. La sensibilité en  $z$  atteint la fraction de nanomètre. Elle permet de mettre en évidence la planéité ou la rugosité de surfaces cristallines et dans certains cas, comme pour le silicium orienté (111), la présence d'une organisation en marches et terrasses.

Le microscope utilisé est un AFM Nanoscope (Digital Instruments) avec des pointes en nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ayant un rayon de courbure de 10 nm et une constante de raideur de 0,12  $\text{Nm}^{-1}$ . Les surfaces sont imagées en mode topographique, ou « force constante ». Une boucle d'asservissement, ou contre-réaction, agit sur la céramique piézo-électrique en  $z$  pour maintenir la force entre la pointe et la surface constante. L'analyse de l'évolution de la contre-réaction permet de connaître la topographie de la surface.



Annexe - Schéma général de fonctionnement d'un microscope à force atomique

## Références bibliographiques

---

- [1] Antonie-laurents lavoisier, «silicium» Encyclopaedia universalis France.S . A. 2002.
- [2] Jaques GUILLERME, «BREZELUIS jons jacob-(1779-1848)».
- [3] Z.S. Bacar, « Élaboration et caractérisations du silicium polycristallin par cristallisation en phase liquide du silicium amorphe », Thèse de doctorat,Univ. Paris-Sud, 2012. pp.129-144.
- [3] Czochralski j.physik.chemie, 92(1917), p-219.
- [5] K. Ladjali « Identification de l'orientation cristallographique des grains d'une plaquette de silicium multicristallin par attaque chimique », Thèse de magister, Univ. Tizi Ouzou, 2011. Page 119-135.
- [6] K.N.T.Sakiyama,et K. Imamura. «On the adsorption of proteins on solid surfaces, a common but verry complicated phenomen». Journal of bioscience and Bioengineering, vol. 91, no. 3,page 233-244, 2001.
- [7] Severine. Maguis, «biocapteurs à fibre optique fondés sur les réseaux de bragg en angle fonctionnalisés», Ecole Doctorale Electronique, Electrochimique,Automatique de Lyon,2008. page. 195.
- [8] C.C. Barrias,M.G.L.Martins,M.C.S. Miranda et M.A. Barbosa. «Adsorption of a therapeutic enzyme to self-assembled monolayers:effect of surface chemistry and solution pH on the amount and activity of adsorbed enzyme. Biomaterial», vol. 26, no, pages 2695-2704, 2005.
- [9] G. A rsalan, M. Özmen, B. GÜndÜz, X. Zhang et M. ErsÖz. «Surface modification of glass beads with an aminosilane monolayers». *Turkish Journal of chemistry*, vol. 30, no. 2, pages 203-210, 2006.
- [10] K. Schroeder, A. Meyer-plath, D. Keller, W. Besch, G. Babucke et A. Ohl. Plasma-induced Surface functionalization of polymeric Biomaterial in Ammonia plasma. Contribution to plasma». Contributions to plasma Physics, vol. 41, pages 562-572, 2001.
- [11] K.Yano et I. Karube. «Moleculary imprinted polymers for biosonsor application. Trend in analytical Chemistry», vol. 18, no. 3, pages 199-204, 1999.
- [12] L. Ye et K. Haupt. «Moleculary imprinted polymers as antibody and receptor mimics for assays, sensors and dry discovery». *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 378, no. 8, pages 1887-1897, 2004.
- [13] X.Liu, A. W. Farmerie, S. Schuster et W.Tan. «Molecular Beacons for DNA Biosensors with micrometer to Submicrometer dimensions». *Analytical Biochemistry*, vol. 31, no. 25, pages 8893-8906, 1998.
- [14] V.N. Arkhypova, S.V. Dzyadevych, A.P. Soldatkin, A.V. EL'skaya, C. Marlet et N. Jaffrezic-Result. «Development and optimisqtion of biosensors bqsed on pH-sensitive field effect transistor and cholinesterases for sensitive detection of solanaceous glycoalkaloids». *Biosensor and Bioelectronics*, vol. 18, no. 8, pages 1047-1053, 2003.

- [15] A. Ulman. «Self-assembled monolayers of alkyltrichlorosilanes: Building blocks for future organic materials». *Advanced Materials*, 1990, 2, 573.
- [16] N. D. Brault, C. Gao, H. Xue, M. Piliarik, J. Homola, S. Jiang, and Q. Yu. «Ultra-low fouling and functionalizable zwitterionic coatings grafted onto SiO<sub>2</sub> via a biomimetic adhesive group for sensing and detection in complex media». *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 25, 2276.
- [17] S. B. Roscoe, A. K. Kakkar, T. J. Marks, A. Malik, M. K. Durbin, W. Lin, G. K. Wong, and P. Dutta. «*Self-Assembled Chromophoric NLO-Active Monolayers. X-ray Reflectivity and Second-Harmonic Generation as Complementary Probes of Building Block–Film Microstructure Relationships*». *Langmuir*, 1996, 12, 4218.
- [18] J. D. Le Grange, J. L. Markham, and C. R. Kurkjian. «*Effects of surface hydration on the deposition of silane monolayers on silica*». *Langmuir*, 1993, 9, 1749.
- [19] C. R. Kessel and S. Granick. «*Formation and characterization of a highly ordered and wellanchored alkylsilane monolayer on mica by self-assembly*». *Langmuir*, 1991, 7, 532.
- [20] J. Sagiv. «*Organized monolayers by adsorption.1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces*». *Journal of the American Chemical Society*, 1980, 102, 92.
- [21] J. Duchet, B. Chabert, J. P. Chapel, J. F. Gérard, J. M. Chovelon, and N. Jaffrezic- Renault. «*Influence of the Deposition Process on the Structure of Grafted Alkylsilane Layers*». *Langmuir*, 1997, 13, 2271.
- [22] Fang and C. M. Knobler. «*Control of Density in Self-Assembled Organosilane Monolayers by Langmuir-Blodgett Deposition*». *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99, 10425.
- [23] S. R. Wasserman, Y. T. Tao, and G. M. Whitesides. «*Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates*». *Langmuir*, 1989, 5, 1074.
- [24] J.J. Gooding and S. Ciampi. «The molecular level modification of surfaces: from selfassembled monolayers to complex molecular assemblies». *Chemical Society Reviews*, 2011, 40, 2704.
- [25] J. Yang, A. Morillon, A. Siriwardena, R. Boukherroub, F. Ozanam, A. C. Gouget-m Laemmel, and S. Szunerits. «Carbohydrate Microarray for the Detection of Glycan– Protein Interactions Using Metal-Enhanced Fluorescence». *Analytical Chemistry*, 2015, 87, 3721.
- [26] J. M. Buriak. «Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces. Chemical», *Reviews*, 2002, 102, 1271.
- [27] M. R. Linford and C. E. D. Chidsey. «Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces. *Journal of the American Chemical Society*», 1993, 115, 12631.

- [28] A. B. Sieval, R. Opitz, H. P. A. Maas, M. G. Schoeman, G. Meijer, F. J. Vergeldt, H. Zuilhof, and E. J. R. Sudhölter. «*Monolayers of 1-Alkynes on the H-Terminated Si(100) Surface*». *Langmuir*, 2000, 16, 10359.
- [29] F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier, M. Wezstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 2462.
- [30] R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, and D. D. M. Wayner. «*New Synthetic Routes to Alkyl Monolayers on the Si(111) Surface*». *Langmuir*, 1999, 15, 3831.
- [31] A. Fidélis, F. Ozanam, and J. N. «Chazalviel. Fully methylated, atomically flat (111) silicon surface». *Surface Science*, 2000, 444, L7.
- [32] T. Nakagawa, K. Ogawa, T. Kurumizawa, and S. Ozaki. «*Discriminating Molecular Length of Chemically Adsorbed Molecules Using an Atomic Force Microscope Having a Tip Covered with Sensor Molecules (An Atomic Force Microscope Having Chemical Sensing Function)*». *Japanese Journal Of Applied Physics*, 1993, 32, L294.
- [33] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides. «*Self- Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*». *Chemical Reviews*, 2005, 105, 1103.
- [34] E. Delamarche, B. Michel, H. A. Biebuyck, and C. Gerber. «*Golden interfaces: The Surface of Self-Assembled Monolayers*». *Advanced Materials*, 1996, 8, 719.
- [35] Martin Kogelschatz, «*Etude des interactions plasma-surface pendant la gravure du silicium dans des plasmas HBr/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Micro et nanotechnologies/Microélectronique*». par Université Joseph-Fourier -Grenoble I, 2004. Français. Page.150-159 .
- [36] Damien Aureau, «*Interface silicium/couche organique : Maîtrise des propriétés et fonctionnalisation*»,. *Interface silicium/couche organique: Maitrise des propriétés et fonctionnalisation. Engineering Sciences [physics]. Ecole Polytechnique X*, 2008. English. P. 164.
- [37] V.Gringard constata vers 1900 dans le chapitre «*Le réactif de Grignard*».Ecrit par jacque METZGER, charlez PREVOST.4236.
- [38] Anne Faucheux, «*Nouvelles fonctionnalités de l'interface silicium/diélectrique pour la microélectronique*». *Matériaux. Ecole polytechnique X*, 2005. Français. P-164
- [39] W. Kern and D. Puotinen, «*Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology*», *RCA Review*, vol. 31, p. 187, 1970.
- [40] Baudrant, Annie., «*caractérisation et nettoyage de silicium-caractérisation physico-chimique et nettoyage par voie humide*», Paris, Hèrmès Science Publication, 2003.p.21-90.
- [41] OHMI T., «*Total Room Temperature Wet Cleaning for Si Substrate Surface*», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n° 9, September 1996.

## Références bibliographiques

---

- [42] ADAMASON A.W., «*Physical Chemistry of surfaces*», 6<sup>ème</sup> édition, Wiley-Interscience, 1997.
- [43] TARDIF F., «Cleaning performances and effects on MOS gate oxides», Third R3 Symposium on Clean Room Technology and Contamination Control, Helsinki, Finlande, 1999.
- [44] Sieval, A.B., Vleeming, V., Zuilhof, H., and Sudholter, E.J.R., «*An Improved Method for the Preparation of Organic Monolayers of 1-Alkenes on Hydrogen-Terminated Silicon Surfaces*». *Langmuir*, 1999. 15(23): p. 8288-8291.
- [45] A. R. Janus and G. A. Shirn. «*Preparation and Properties of Reactively Sputtered Silicon Nitride*». *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1967, 4, 37
- [46] Y. Feng, Z. Liu, R. Vilar, and X. Yi, «*Laser surface cleaning of organic contaminants*», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 150, pp. 131–136, 1999.
- [47] TARDIF F., «*New aspect of the Diluted Dynamic Clean Process*», UCPSS, Ostend, septembre 1998.
- [48] TONG Q.Y., GÖSELE U., semiconductor wafer bonding, New York, Wiley Interscience, 1999.
- [49] COTE G., *Analysis*, vol. 17, n° 8, 1989. Cité dans le livre «caractérisation et nettoyage de silicium» sous la direction Annie Baudrant. P. 55-60.
- [50] MOUNT G.R., «Ultra-shallow junction measurements: a review of SIMS approaches for annealed and processed wafers», *Proceedings of the conference on characterization and Metrology for ULSI Technology*, AIP, vol. 449, p. 757-765, 1998
- [51] Allongue, P., Henry de Villeneuve, C., Morin, S., Boukherroub, R., and Wayner, D.D.M., «The preparation of flat H-Si (111) surfaces in 40% NH<sub>4</sub>F revisited. *Electrochimica Acta*», 2000. 45(28): p. 4591-4598.
- [52] Flidr, J., Huang, Y.-C., and Hines, M.A., «*An atomistic mechanism for the production of two- and three-dimensional etch hillocks on Si(111) surfaces*». *The Journal of Chemical Physics*, 1999. 111(15): p. 6970-6981.
- [53] ROSATO J.J., WALTERS R.N., HALL R.M., «*Determination of rinsing parameters using a wafer gap conductivity cell in wet cleaning*». ECS Fall Meeting, 1993.
- [54] GRUNDNER M., GRAF D., «*Wet chemical treatments of Si surfaces : chemical composition and morphology*», *Solide State Technologie*, février 1991.
- [55] P.E. Lafargue, N. Chaoui, E. Million, J. F. Muller, H. Derule, A. Popadenec, «The laser ablation/desorption process used as a new method for cleaning treatment of low carbon steel sheets », *Surf Coat Tech*, Vol.106, pp.268-276, 1998.
- [56] H. Li, « Rôle d'une ablation laser in situ sur les propriétés mécaniques d'un revêtement élaboré par projection thermique », Université de Franche Comté, Thèse, 2006.

- [57] David Grojo, «Mécanismes d'enlèvement de particules par laser impulsif : application au nettoyage pour la microélectronique», Docteur en Sciences de l'Université de la Méditerranée Aix-Marseille II Faculté des Sciences de Luminy. 2006. Page.160-165.
- [58] Xavier Mellhaoui, «Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium.Micro et nanotechnologies/Microélectronique». Université d'Orléans, 2006. Français. Page. 194-200.
- [59] Dittrich, T., Bitzer, T., Rada, T., Timoshenko, V.Y., and Rappich, J., «Non-radiative recombination at reconstructed Si surfaces. Solid-State Electronics», 2002. 46(11): p. 1863-1872
- [60] Higashi, G.S., Chabal, Y.J., Trucks, G.W., and Raghavachari, K.,« Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface. Applied Physics Letters», 1990. 56(7): p. 656-658.
- [61] Pirrung, M. C. Angewandte. Chemie-International Edition 2002, 41, 1277.
- [62] T. Strother, W. Cai, X. Zhao, R. J. Hamers, L. M. Smith, J. Am. Chem. Soc., 2000. [63] Chantal Badre,«Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact : influence de la fonctionnalisation et de la structure». Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés. Chemical Sciences. Chimie ParisTech. Par. 2007. P. 121.
- [64] E.P. Plueddemann, «Silane Coupling Agents», *book Plenum, New York, (1982)*.
- [65] N. Rathor, S. Panda, «Aminosilane densities on nanotextured silicon», Materials Science and Engineering C, 29 (2009) 2340-2345.
- [66] M. Dettin, T. Herath, R. Gambaretto, G. Iucci, C. Battocchio, A. Bagno, F. Ghezzi, C. Di Bello, G. Polzonetti, L. Di Silvio, «Assessment of novel chemical strategies for covalent attachment of adhesive peptides to rough titanium surfaces: XPS analysis and biological evaluation», Inter Science, 91 (2008) 463 - 479.
- [67] F. Beari, M. Brand, P. Jenkner, R. Lehnert, H.J. Metternich, J. Monkiewicz, H.W. Siesler, «Organofunctional alkoxysilanes in dilute aqueous solution: New accounts on the dynamic structural mutability *Journal of Organometallic Chemistry*», 625 (2001) 208-216.
- [68] Zahi. HJEZI, Thèse de doctorat «Biocéramiques phosphocalciques fonctionnalisées : étude de la silanisation de surface» , Soutenance prévue le 9 décembre 2015. Page. 216. P.33-46.
- [69] C.J. Brinker, «Hydrolysis and condensation of silicates : effects on structure, *Journal of Non-Crystalline Solids*», 100 (1988) 31-50.
- [70] J.B. Brzoska, I. Ben Azouz, F. Rondelez, «Silanization of solid substrates: A step toward reproducibility», *Langmuir*, 10 (1994) 4367-4373.
- [71] T. Furuzono, K. Sonoda, J. Tanaka,« A hydroxyapatite coating covalently linked onto a silicone implant material», *Journal of Biomedical Materials Research*, 56 (2001) 9-16.
- [72] D. Derouet, S. Forgeard, J.-C. Brosse, J. Emery, J.-Y. Buzare, «Application of solid-state NMR (<sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR) spectroscopy to the characterization of alkenyltrialkoxysilane



## *Références bibliographiques*

---

*and trialkoxysilyl-terminated polyisoprene grafting onto silica microparticles*», *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 36 (1998) 437-453

[73] R. Banga, J. Yarwood, A.M. Morgan, B. Evans, J. Kells, «*In-situ FTIR studies of the kinetics and self assembly of alkyl and perfluoroalkyl trichlorosilanes on silicon, Thin Solid Films*», 284-285 (1996) 261-266.

[74] J. Kim, P. Seidler, L.S. Wan, C. Fill, «*Formation, structure, and reactivity of amino-terminated organic films on silicon substrates*», *Journal of Colloid and Interface Science*, 329 (2009) 114–119.

[75] L.T. Zhuravlev, *Langmuir*, 1987, 3, p. 316.

[76] Vivet F., Bouchoule A., Boufendi L. *J. of App. Phys.* 1998, 83 (12), p.7474.

[77] V.Bartozoka, M.A. Brook, M.R. Mc Dermott, *Langmuir*, 1998, 14, 1887-1891, *Protein-silicone interaction: how compatible are the two species?*

[78] Clark, L.C., Lyon, C., «*Electrode system for continuous monitoring of cardiovascular surgery*». *Ann. NY Acad. Sci.* 102(1962) 29-45.

[79] Tran-Minh, C., 1991, «*Les biocapteurs. Principes, constructions et applications, Masson*», Anh Tuan Mai. Université Claude Bernard - Lyon I, 2004. Paris.

## Résumé

La fonctionnalisation des surfaces de silicium suscite un intérêt croissant en raison des nombreuses applications potentielles (biotechnologie, électronique, photovoltaïsme, etc...). Dans ce cadre, nous étudieront les différentes étapes et méthodes à suivre pour la modification chimique de ces surfaces et la caractérisation des couches déposées. L'accrochage de fonctions chimiques particulières sur les surfaces de silicium, contenant préalablement des groupements hydroxyles OH, rend ces surfaces très réactives. Ces greffages permettront de déposer, avec un contrôle accru des interfaces, des biomolécules pour des applications en biotechnologies (par exemple: fabrication de biopuces).

**Mots clés :** Silicium, silanisation, Aminopropyltriéthoxysilane, greffage.

## Abstract

Silicon surface functionalisation has attracted increasing interest because of the numerous potential applications (biotechnology, electronics, photovoltaic, etc...). In this context, we will study the different steps and methods to be followed for the chemical modification of these surfaces. The characterization of the deposited layers. The attachment of particular chemical functions on silicon surfaces, previously containing OH hydroxyl groups, makes these surfaces very reactive. These grafting will make it possible to deposit with an increased control of the interfaces, biomolecules For biotechnology applications (for example: fabrication of biochips).

**Key word:** silicon, silanization, Aminopropyltriethoxysilane, grafting,

## ملخص

تعد وظائف سطح السليكون أحد أهم المحاور التي جذبت العديد من الباحثين بسبب العديد من التطبيقات المختلفة لها (في ميدان الضوء، الإلكترونيك ومختلف التقنيات الحيوية الخ...). وفي هذا السياق سوف نقوم بدراسة مختلف الأساليب والخطوات التي يجب اتباعها من أجل التعديل الكيميائي لهذه الأسطح مع دراسة خصائص هذه الطبقات الموضوعية. إن ربط هذه الوظائف الكيميائية المعنية على أسطح السليكون التي تحتوي مسبقاً على مجموعات الهيدروكسيل (OH). يجعلها شديدة التفاعل، كما يسمح لنا هذا الربط عن طريق التطعيم بواسطة الجزيئات الحيوية بدراسة التطبيقات التكنولوجية المختلفة بتصنيع الرقائق الحيوية.

**كلمات البحث :** حمض امين البروبيل، ثلاثي السيلان، التطعيم.