

## MÉMO C

# La complexité croissante de la chimie pour les technologies de l'information

Voici maintenant près de 50 ans que le nombre de **transistors** dans les **microprocesseurs** double tous les deux ans. Il est passé de quelques unités par  $\text{cm}^2$ , en 1960, à plus d'un milliard aujourd'hui et cela, avec un taux d'erreur infinitésimal. La fin de l'année 2011, ou le début de 2012, devrait voir la commercialisation des premières puces « 22 nm », dont la **demi-période** séparant les motifs identiques du réseau des composants d'une mémoire sera donc de l'ordre de 22 nm. Cette réduction en taille s'accompagne d'un besoin en assemblages de matériaux de complexité croissante et de propriétés physiques ultimes toujours plus contrôlées et repoussées. Aujourd'hui, plus d'une centaine de matériaux différents sont intégrés lors de plusieurs centaines d'étapes de procédés – certains n'excédant pas quelques couches atomiques d'épaisseur.

Cette course effrénée nécessite un contrôle de plus en plus fin de la chimie des matériaux utilisés et de leurs procédés de fabrication. Il s'agit d'un contrôle qui se situe à l'échelle atomique de la structure et de la surface de ces matériaux. Pour les chimistes et les chercheurs travaillant dans ce domaine, il s'agit d'un défi au quotidien. D'où la mise au point de nouvelles méthodes de dépôt de couches atomiques rassemblées sous le terme de *Atomic Layer Deposition*. Cette technique (et ses variantes) consiste à déposer, sur un matériau, une couche atomique à partir de **précurseurs organométalliques** hautement réactifs réagissant avec les groupements chimiques libres situés à la surface des matériaux à traiter (figure 1).



Modification de surface en salle blanche par silanisation en phase liquide sur support solide.

P. Auvriant/CEA

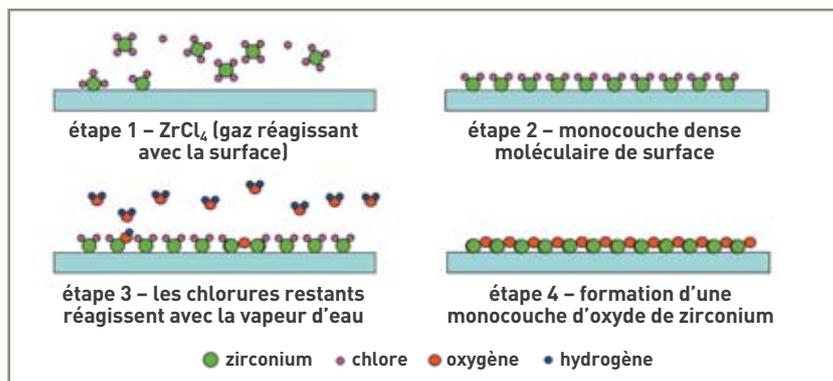


Figure 1.

Schéma de description des étapes d'un cycle de dépôt. L'ALD utilise une séquence de gaz pulsés. La première permet de faire réagir un premier précurseur (chlorure de zirconium/ $\text{ZrCl}_4$ ) sur les groupements de surface et de former une première monocouche réactionnelle. Après une purge, un second précurseur ( $\text{H}_2\text{O}$  dans l'exemple) est alors inséré dans la chambre qui réagit avec la couche précédente pour former la première couche d'oxyde. Chaque cycle de pulses produisant exactement une monocouche d'oxyde, cette technique permet de contrôler très précisément (à la couche atomique près) l'épaisseur finale du matériau déposé.

Les chimistes du Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information (Leti) collaborent avec des fournisseurs et des équipementiers pour mettre au point des molécules suffisamment réactives pour s'adapter à ces nouvelles méthodes de dépôts et pour déterminer les « fenêtres » de procédés associés. Pour répondre à la complexité croissante de ces édifices à construire, les nouveaux précurseurs doivent pouvoir déposer des couches de compositions chimiques, soit nouvelles soit plus complexes, ou bien des **alliages** ou **oxydes** innovants (voir article page 79). Concernant ces précurseurs, l'autre impératif porte sur la réduction des risques associés à leur forte réactivité avant tout déploiement commercial sans danger. Au bilan, le succès de cette méthode tient dans son utilisation quotidienne pour la réalisation des processeurs d'ordinateurs mais aussi pour la réalisation de mémoires (clés USB), de **diodes électroluminescentes**, ou encore pour des **cellules photovoltaïques**.

Toujours en vue d'un meilleur contrôle des méthodes de **fonctionnalisation** des surfaces, les chercheurs de l'Institut rayonnement matière de Saclay (Iramis) sont également parvenus à mettre au point plusieurs méthodes donnant accès à de nouvelles méthodologies de fonctionnalisation de surface, à savoir l'**électrogreffage**, le **chimiegreffage**, le contrôle du dépôt réalisé à

l'échelle moléculaire. Les précurseurs spécifiques synthétisés au moyen de ces procédés peuvent alors se greffer sur une surface en utilisant une liaison chimique forte et stable qui épouse parfaitement les contours de la surface (figure 2). Deux *start up* sont nées de cette recherche fondamentale : la société

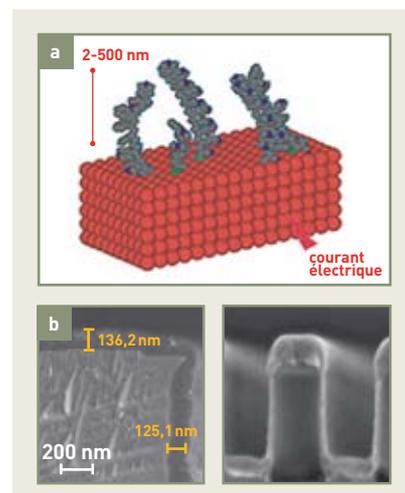


Figure 2.

(a) L'électrogreffage permet la réalisation de liaisons chimiques aboutissant à l'adhésion parfaite et conforme (parallèle à la surface) d'une couche moléculaire unique. (b) Les couches déposées par électrogreffage (gauche) suivent beaucoup mieux le contour des surfaces que lors de l'utilisation de la technique de dépôt en phase vapeur (droite), observées ici par **microscopie électronique à balayage**.

Jean-Christophe P. Gabriele/CEA

Alchimier pour commercialiser l'électrorefuge et PegasTech pour commercialiser un procédé de chimie-greffage sur le marché. Quant aux molécules avec lesquelles les chercheurs fonctionnalisent, ou fonctionnaliseront les surfaces, dans le futur, elles répondent à un cahier des charges d'une complexité en croissance constante. Ces molécules deviennent de véritables édifices hiérarchisés multifonctionnels dont les différentes parties moléculaires jouent des rôles différents et complémentaires – par exemple, des antennes pour la capture de photons, des liens permettant la transmission des électrons photo-émis, des nanoparticules de taille contrôlée servant de réservoir d'électrons... Ce sont les chimistes de l'Institut nanosciences et cryogénie (Inac) qui développent ce type d'édifices en collaboration avec leurs collègues du Laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et les nanomatériaux (Liten) et du Leti pour la réalisation de composants photovoltaïques ou permettant la détection de la lumière de nouvelle génération à hauts rendements.

Néanmoins, le contrôle des édifices et des matériaux par la chimie de surface ne suffira pas pour réaliser les composants indispensables à la nanoélectronique du futur. Aussi faudra-t-il apprendre à «sculpter» ces couches et ces matériaux selon des structures bien déterminées et avec une précision

nanométrique. De ce point de vue, l'industrie se base, depuis cinquante ans, sur une approche *top-down*, autrement dit sur un procédé optique permettant de répliquer sur la plaque de silicium les motifs situés sur une plaque de référence que l'on appelle masque (un peu comme pour la réalisation d'une photographie à partir d'un négatif). Cette opération porte le nom de lithographie. Pour effectuer l'étape d'illumination, cette technique utilise une source de rayonnement ultraviolet profond, qui a une longueur d'onde nettement plus courte que la lumière du rayonnement visible – plus courte est la longueur d'onde, meilleure sera la résolution atteinte. En raison de la taille des motifs actuels, les chercheurs se situent aujourd'hui à l'extrême limite des potentialités de cette technique d'où les deux options *top-down* envisagées pour le futur :

- la lithographie utilisant une lumière à la longueur d'onde encore plus courte (d'un facteur 10 environ, soit 13,5 nm, très probablement) ;
- la lithographie basée, non plus sur un faisceau de photons, mais sur un faisceau d'électrons, ce qui permet déjà d'obtenir des résolutions de l'ordre du nanomètre, en laboratoire.

Ces deux options appellent des développements fondamentaux et technologiques considérables, tant au niveau des sources de faisceaux que des matériaux pour les

optiques associées, des masques et de leur maintenance, des résines à imprimer... De plus, leur introduction commerciale se trouve régulièrement repoussée : initialement prévue pour 2009 et maintenant attendue pour 2015. D'où la question de savoir s'il ne serait pas possible de leur substituer une approche *bottom-up* utilisant un concept d'auto-assemblage plus simple dans sa mise en œuvre, au moins théoriquement. Cette approche s'inspirerait de la formation du vivant capable de construire un être, entier et fonctionnel, à partir d'une cellule unique et du code génétique – et cela avec un très faible taux d'erreur apparent (d'ailleurs, si des erreurs apparaissent, le système peut s'en accommoder). D'où l'idée des chimistes du CEA d'adopter ces approches de type *bottom-up*, notamment celles basées sur la qualité de réplication de l'ADN. En effet, du fait de sa capacité extraordinaire de reconnaissance moléculaire et de sa résolution à l'échelle sub-nanométrique, l'ADN représente un outil unique d'organisation et de placement de la matière. Les chercheurs de l'Iramis utilisent donc l'ADN à la manière d'un échafaudage pour mettre en place des éléments/composants, à base de nanotubes de carbone (CNTs), dédiés à l'électronique. Ils fabriquent ainsi des structures complexes, capables de conserver les propriétés électroniques des CNTs. Par exemple, ils ont obtenu des complexes ADN/protéines/CNTs, lesquels représentent la première étape vers un auto-assemblage de transistors à CNTs à grilles indépendantes (figure 3). Une fois l'auto-assemblage réalisé, l'ADN peut alors s'utiliser comme support de métallisation, voire se transformer en chemin d'interconnexion des transistors – ce qui n'empêche pas les chercheurs du List de travailler en parallèle sur des architectures tolérantes d'erreurs.

Ces quelques exemples illustrent le rôle central des chimistes dans le développement des technologies futures de l'électronique. Les chercheurs du CEA figurent à la pointe de ces développements et couvrent ainsi un très large spectre des besoins de ce domaine, allant de la recherche la plus fondamentale à la recherche technologique, et cela en partenariat et collaboration étroite avec leurs partenaires académiques et industriels.

➤ **Jean-Christophe P. Gabriel**  
 Direction du Programme transversal nanosciences  
 Direction des sciences de la matière  
 CEA Centre de Grenoble

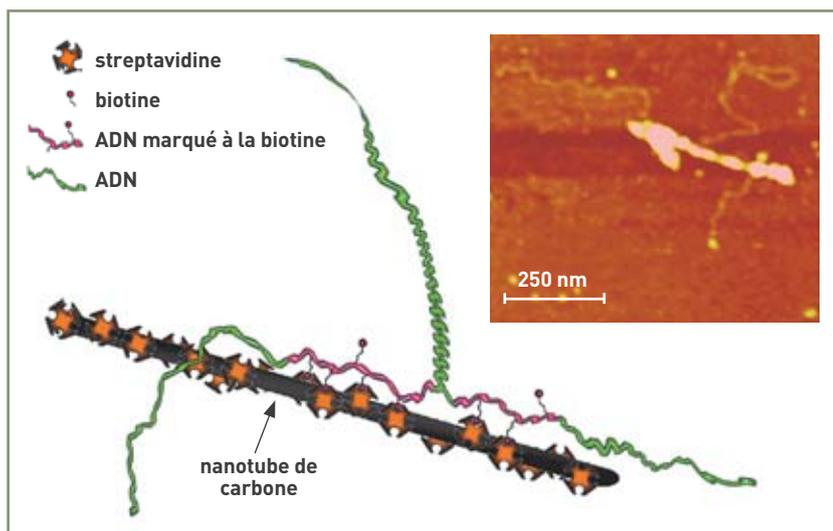


Figure 3. Des associations moléculaires complexes, basées sur la complémentarité du couple biotine-streptavidine (deux protéines), ont été synthétisées. Elles sont formées d'une part d'une molécule d'ADN double brin (dsDNA) ayant une structure en T, sur laquelle est fixé le marqueur biotine (voir le double brin rose) et d'autre part de nanotubes de carbone sur lesquels sont disposées des molécules de streptavidine en interaction faible avec les CNTs. Lorsqu'ils sont mis en présence, ces assemblages moléculaires peuvent former un complexe par reconnaissance moléculaire du couple biotine-streptavidine. Enfin, cette association peut être déposée sur une surface pour servir de canal semi-conducteur à un transistor électronique.

Stéphane Campidelli et Arianna Fioramo/CEA