Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2444865 A1 2002/10/31

(21) 2 444 865

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2002/04/17
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2002/10/31
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2003/10/16
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2002/001326
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2002/085778
(30) Priorité/Priority: 2001/04/19 (01/05314) FR

(51) Cl.Int.^{7}/Int.Cl.^{7} B82B 1/00, C30B 33/00, H01L 51/20

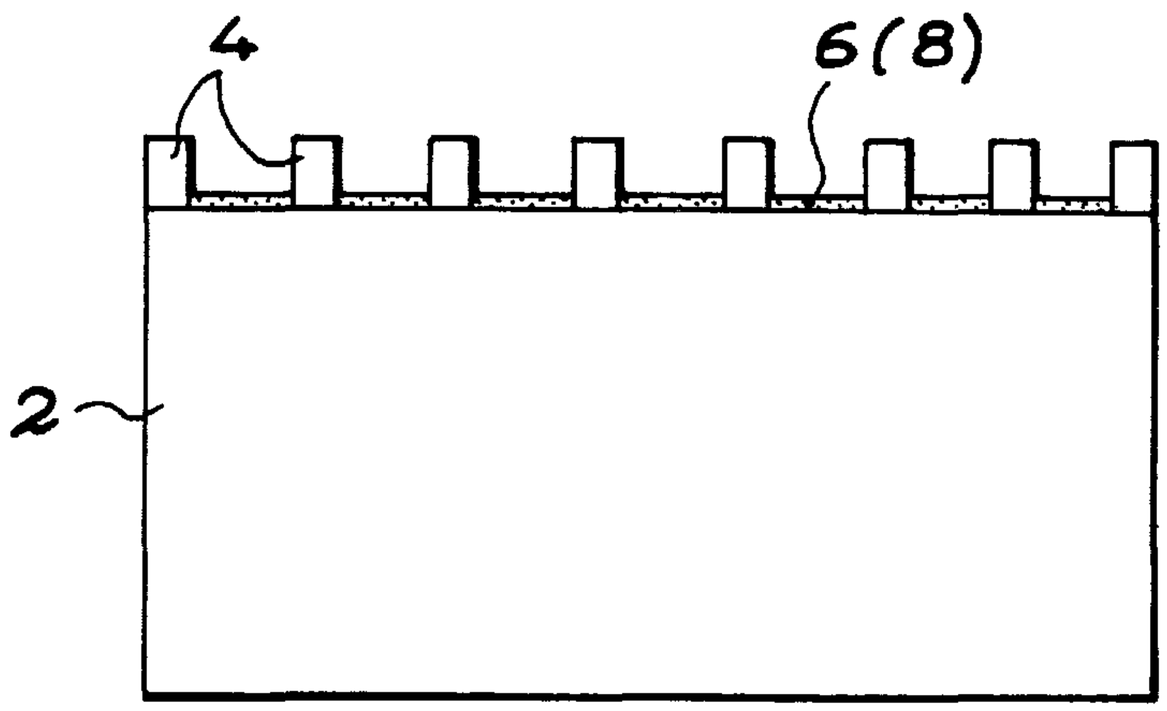
(71) Demandeur/Applicant:
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
D'ANGELO, MARIE, FR;
ARISTOV, VICTOR, FR;
DERYCKE, VINCENT, US;
SEMOND, FABRICE, FR;
SOUKIASSIAN, PATRICK, FR

(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE NANOSTRUCTURES UNIDIMENSIONNELLES ET NANOSTRUCTURES OBTENUES PAR CE PROCEDE

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ONE-DIMENSIONAL NANOSTRUCTURES AND NANOSTRUCTURES OBTAINED ACCORDING TO SAID METHOD



(57) Abrégé/Abstract:
Procédé de fabrication de nanostructures unidimensionnelles et nanostructures obtenues par ce procédé. Selon l'invention, on forme des lignes atomiques parallèles (4), à la surface d'un substrat (2) de carbure de silicium, et on dépose sur cette surface une matière capable d'être adsorbée de façon sélective entre les lignes atomiques, sans l'être sur ces lignes atomiques, le dépôt de cette matière engendrant ainsi, entre les lignes atomiques, des bandes (6, 8) de cette matière. L'invention s'applique notamment à la fabrication de nanostructures possédant des bandes passivées ou métallisées.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
31 octobre 2002 (31.10.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/085778 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] : B82B 1/00, H01L 51/20, C30B 33/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/01326

(22) Date de dépôt international : 17 avril 2002 (17.04.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/05314 19 avril 2001 (19.04.2001) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR]; 31/33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **D'ANGELO, Marie** [FR/FR]; 65, rue du Moulin-Vert, F-75014 Paris (FR). **ARISTOV, Victor** [FR/FR]; 6, impasse du Verdun, F-91400 Orsay (FR). **DERYCKE, Vincent** [FR/US]; 13 Gates Avenue, Ossining, NY 10562 (US). **SEMOND, Fabrice** [FR/FR]; 22 Place des Arcades, F-06250 MOUGINS LE HAUT (FR). **SOUKIASSIAN, Patrick** [FR/FR]; 18 Rue Alexandre Dumas, F-78470 SAINT REMY LES CHEVREUSE (FR).

(74) Mandataire : **LEHU, Jean**; c/o Brevatome, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés *(national)* : CA, JP, US.

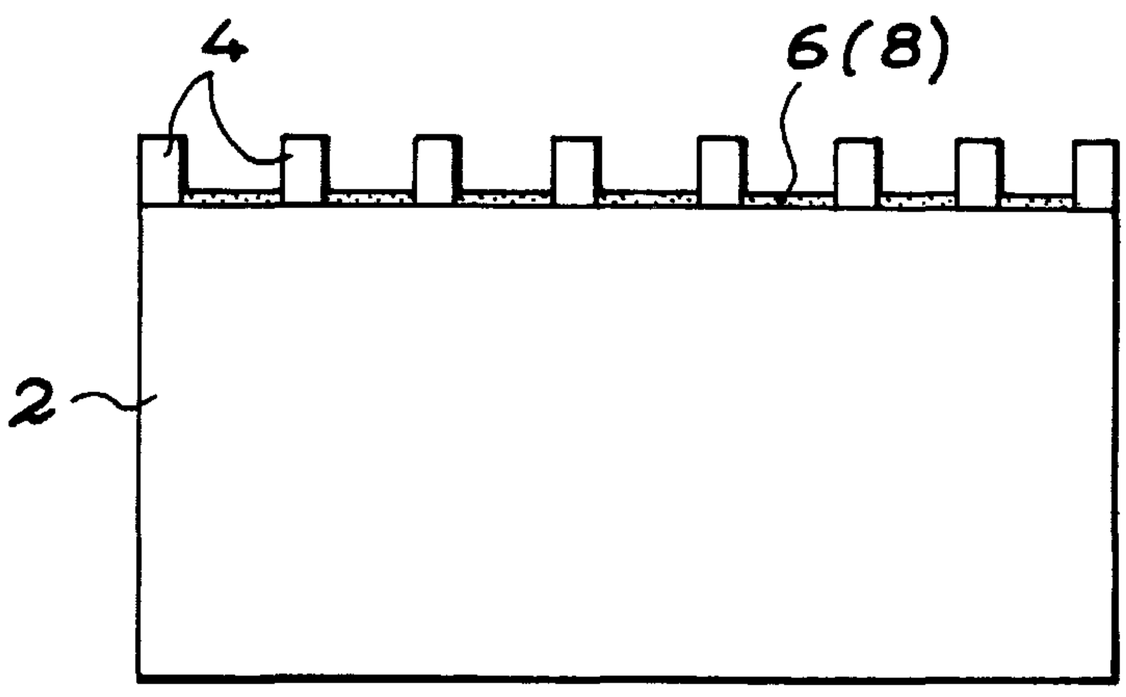
(84) États désignés *(régional)* : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF ONE-DIMENSIONAL NANOSTRUCTURES AND NANOSTRUCTURES OBTAINED ACCORDING TO SAID METHOD

(54) **Titre :** PROCEDE DE FABRICATION DE NANOSTRUCTURES UNIDIMENSIONNELLES ET NANOSTRUCTURES OBTENUES PAR CE PROCEDE



(57) Abstract: According to the invention, parallel atomic lines (4) are formed on the surface of a silicon carbide substrate (2) and a material which can be selectively absorbed between the atomic lines without being absorbed on said atomic lines, is deposited on the surface, whereupon strips (6,8) of said material are created between said atomic lines. The invention is particularly suitable for use in the production of nanostructures having passivated or metallized strips.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication de nanostructures unidimensionnelles et nanostructures obtenues par ce procédé. Selon l'invention, on forme des lignes atomiques parallèles (4), à la surface d'un substrat (2) de carbure de silicium, et on dépose sur cette surface une matière capable d'être adsorbée de façon sélective entre les lignes atomiques, sans l'être sur ces lignes atomiques, le dépôt de cette matière engendrant ainsi, entre les lignes atomiques, des bandes (6, 8) de cette matière. L'invention s'applique notamment à la fabrication de nanostructures possédant des bandes passivées ou métallisées.

WO 02/085778 A1

PROCEDE DE FABRICATION DE NANOSTRUCTURES UNIDIMENSIONNELLES ET NANOSTRUCTURES OBTENUES PAR CE PROCEDE

DESCRIPTION

Domaine technique

La présente invention concerne un procédé de fabrication de nanostructures unidimensionnelles ainsi que les nanostructures obtenues par ce procédé.

L'invention permet, en particulier, la fabrication de nanostructures possédant des bandes passivées ou métallisées.

L'invention s'applique notamment au domaine de la nano-électronique.

Etat de la technique antérieure

On connaît déjà un procédé de fabrication de nanostructures unidimensionnelles, également appelées "lignes atomiques", à la surface d'un substrat de carbure de silicium (SiC), par le document suivant, auquel on se référera :

[1] : Demande internationale n°PCT/FR 97/02298, n° de publication WO 98/27578, intitulée "Fils atomiques de grande longueur et de grande stabilité, procédé de fabrication de ces fils, application en nano-électronique", invention de G. Dujardin, A. Mayne, F. Semond et P. Soukiassan.

On se référera aussi au document suivant :

[2] : P. Soukiassian et al., Phys. Rev. Lett. 79, 2498 (1997).

Exposé de l'invention

La présente invention résout le problème de la fabrication de nanostructures unidimensionnelles ayant un état électrique prédéfini, à savoir un état électriquement isolant ou conducteur.

En particulier, l'invention vise à fabriquer des structures unidimensionnelles isolantes ou conductrices, de grande longueur et de largeur à l'échelle nanométrique.

La longueur de ces structures, ou bandes, est susceptible de dépasser 1 micromètre et leur largeur peut être ajustée dans une gamme allant de 1 nm à 10 nm.

De façon précise, la présente invention a pour objet un procédé de fabrication de nanostructures unidimensionnelles, ce procédé étant caractérisé en ce que :

- on forme des lignes atomiques parallèles, à la surface d'un substrat de carbure de silicium, et
- on dépose sur cette surface une matière capable d'être adsorbée de façon sélective entre les lignes atomiques, sans l'être sur ces lignes atomiques,

le dépôt de cette matière engendrant ainsi, entre les lignes atomiques, des bandes de cette matière.

De préférence, les lignes atomiques sont en silicium.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré du procédé objet de l'invention, le carbure de silicium a une structure cubique et la surface est une surface du substrat de carbure de silicium cubique.

Selon un premier mode de mise en oeuvre particulier du procédé objet de l'invention, la matière est choisie de façon à engendrer des bandes passivées.

Dans ce cas, la matière peut être l'hydrogène ou l'oxygène ou toute autre molécule permettant de passiver la surface sous-jacente, par exemple NO, N_2O, N_2, NH_3 et le soufre.

Selon un deuxième mode de mise en oeuvre particulier du procédé objet de l'invention, la matière est choisie de façon à engendrer des bandes électriquement conductrices.

Dans ce cas, la matière est par exemple un métal. Ce métal est par exemple l'argent ou tout autre métal, par exemple l'or ou le cuivre ou un métal choisi dans le groupe des métaux alcalins ou des métaux de transition.

Selon d'autres modes de mise en oeuvre particuliers du procédé objet de l'invention, la matière est formée de molécules organiques ou de molécules inorganiques.

La présente invention concerne aussi les nanostructures obtenues par le procédé objet de l'invention.

Brève description du dessin

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description de modes de réalisation particuliers donnés ci-après, à titre purement indicatif et nullement limitatif, en faisant référence à la figure unique annexée qui est une vue en coupe

schématique de nanostructures obtenues conformément à l'invention.

Exposé détaillé de modes de réalisation particuliers

On donne maintenant un premier exemple du procédé objet de l'invention, permettant de fabriquer des nanostructures unidimensionnelles passivées.

Pour fabriquer de telles nanostructures, on utilise un substrat de silicium 2 (figure) que l'on a traité de façon que sa surface soit une surface c(4x2) sur laquelle reposent des lignes atomiques de silicium auto-organisées 4 qui sont parallèles.

On se référera au document [1] où l'on explique comment obtenir des chaînes rectilignes de dimères Si-Si (lignes atomiques) à la surface d'un substrat monocristallin de SiC en phase cubique β-SiC (100) que l'on a transformé pour que sa surface soit terminée 3x2 puis que l'on a convenablement recuit.

Alors, par des recuits thermiques à 1100°C, on transforme cette surface de symétrie 3x2 jusqu'à ce qu'elle présente une organisation à l'échelle atomique (reconstruction) de symétrie c(4x2).

On expose ensuite cette surface à de l'hydrogène moléculaire ultra pur à basse pression (environ 10^{-8} hPa), tout en maintenant la surface à température ambiante (environ 20°C).

On précise que la surface est exposée à l'hydrogène moléculaire jusqu'à saturation (supérieure à 50L). Cette saturation peut être contrôlée par STM c'est-à-dire par microscopie à effet tunnel (en anglais "scanning tunneling microscopy").

Les lignes atomiques 4 ne réagissent pas avec l'hydrogène tandis que la surface sous-jacente est passivée.

L'hydrogène est donc adsorbé uniquement entre les lignes atomiques et engendre ainsi, entre ces lignes atomiques, des bandes passivées 6.

Il convient de noter que l'on peut utiliser l'oxygène au lieu de l'hydrogène.

On donne maintenant un deuxième exemple du procédé objet de l'invention, permettant de fabriquer des nanostructures unidimensionnelles métallisées.

Ces dernières sont des bandes métalliques de largeur nanométriques qui sont réalisées sur la surface (100) d'un substrat de SiC cubique.

On utilise la propriété d'auto-organisation de cette surface pour former des lignes atomiques de silicium reposant sur un plan complet d'atomes de silicium. La distance entre ces lignes peut être modulée par des recuits précis du substrat de SiC en ultravide.

On dépose ensuite des atomes de potassium sur cette surface. Le potassium métallise l'espace compris entre les lignes de silicium sans métalliser les lignes elles-mêmes. On forme ainsi des bandes métalliques de largeur ajustable, qui sont séparées par des lignes atomiques.

Plus précisément, la première étape de la fabrication de ces "nanobandes" métalliques consiste à préparer et à calibrer une source de potassium. La procédure à suivre est donnée ci-après.

Une source d'atomes de potassium est placée dans une chambre à ultravide et dégazée de façon très précise. La source est considérée comme suffisamment dégazée quand l'augmentation de pression dans la chambre durant le temps nécessaire pour évaporer une monocouche de potassium ne dépasse pas 2×10^{-9} Pa.

La source de potassium doit ensuite être calibrée. Toute méthode permettant de déterminer la vitesse d'évaporation des atomes de potassium peut être utilisée.

Par exemple, on peut préparer une surface (100) de SiC cubique entièrement constituée d'atomes de silicium présentant une reconstruction de type c(4x2) et étudier l'évolution de l'intensité du signal XPS issu du niveau de coeur K3p.

Cette intensité augmente puis se sature lorsque la quantité de potassium est exactement égale à une monocouche.

On peut également étudier en LEED (diffraction d'électrons lents) la transformation de cette surface c(4x2) en une surface 2x3 puis en une surface 2x1.

Un cliché de diffraction correspondant parfaitement à une telle surface 2x3 correspond à un taux de couverture de 2/3 de monocouche.

La deuxième étape est la formation de lignes atomiques de silicium à la surface du SiC. A ce sujet, on se reportera au document [1].

La procédure à suivre est donnée ci-après.

a) L'échantillon de carbure de silicium cubique (3C-SiC) est placé dans une enceinte, dans laquelle règne une pression inférieure à 5×10^{-10} hPa, et

chauffé par passage d'un courant directement dans cet échantillon, pendant plusieurs heures à 650°C puis plusieurs fois à 1100°C pendant une minute.

b) A l'aide d'une source de silicium chauffée à 1300°C, on dépose sur la surface (100) du SiC cubique, plusieurs monocouches de silicium.

c) Par des recuits thermiques, on évapore de façon contrôlée une partie du silicium déposé jusqu'à ce que la surface présente une organisation à l'échelle atomique (reconstruction) de symétrie 3x2. Cette symétrie de la surface peut être contrôlée par diffraction d'électrons.

d) Cette surface 3x2 est constituée de lignes atomiques de silicium extrêmement denses, reposant sur une surface entièrement composée d'atomes de silicium. De nouveaux recuits permettent de diminuer la densité de ces lignes de façon contrôlée.

La troisième étape consiste à déposer sur cette surface des atomes de potassium.

La procédure à suivre est donnée ci-après.

La surface de SiC comportant les lignes atomiques de silicium est placée à environ 3 cm de la source de potassium. On dépose alors des atomes de potassium sur la surface de SiC. Ces atomes de potassium se déposent préférentiellement entre les lignes atomiques de silicium. La quantité de silicium à déposer doit correspondre au remplissage de l'espace situé entre les lignes.

Cet espace situé entre les lignes correspond à un ordre de type c(4x2). Les inventeurs ont montré avec la technique UPS/XPS ainsi qu'avec la technique STM/STS

que, lorsque la surface est saturée de potassium, cet ordre devient 2x1 et prend un caractère métallique. En revanche, les lignes de silicium ne deviennent pas métalliques, même lorsque la surface est saturée de potassium.

Ainsi, même si la quantité de potassium déposée dépasse légèrement la quantité exactement souhaitée, le résultat reste acquis : les espaces situés entre les lignes forment des bandes métalliques 8 (figure) qui sont séparées par des lignes atomiques non-métalliques.

Il convient de noter que l'utilisation d'autres métaux alcalins et, plus généralement, d'autres métaux, par exemple l'argent, conduisent au même résultat.

De façon générale, la fabrication des nanobandes métalliques peut être réalisée avec tout adsorbat ayant les deux propriétés suivantes :

- l'adsorbat est adsorbé de façon sélective entre les lignes de silicium, et
- l'adsorbat entraîne la métallisation de l'espace situé entre les lignes (c'est-à-dire la métallisation de la reconstruction de type c(4x2) du SiC cubique).

La présente invention n'est pas limitée à l'utilisation d'hydrogène, d'oxygène ou de métaux pour la formation des nanobandes entre les lignes atomiques : on peut utiliser des matières constituées de molécules inorganiques, par exemple des halogènes (F, Cl, Br, I) ou du soufre, ou de molécules organiques, par exemple des polymères, y compris les polymères conducteurs et les polymères semiconducteurs organiques (par exemple le PCDTA ou les Thiols), des molécules de type benzène ou pentacène par exemple, et

des molécules organiques unidimensionnelles, par exemple pour faire des ponts ou des contacts.

Pour le dépôt des molécules inorganiques entre les lignes atomiques, on utilise par exemple le même procédé que pour l'oxygène ; on expose la surface aux molécules sous vide ou on vaporise (par exemple dans le cas de Br, S et I).

Pour le dépôt des molécules organiques, on utilise par exemple un dépôt par évaporation sous vide.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de nanostructures unidimensionnelles, ce procédé étant caractérisé en ce que :

- on forme des lignes atomiques parallèles (4), à la surface d'un substrat (2) de carbure de silicium, et

- on dépose sur cette surface une matière capable d'être adsorbée de façon sélective entre les lignes atomiques, sans l'être sur ces lignes atomiques,

le dépôt de cette matière engendrant ainsi, entre les lignes atomiques, des bandes (6, 8) de cette matière.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les lignes atomiques (4) sont en silicium.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le carbure de silicium a une structure cubique et la surface est une surface (100) du substrat de carbure de silicium cubique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la matière est choisie de façon à engendrer des bandes passivées (6).

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la matière est l'hydrogène.

6. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la matière est l'oxygène ou toute autre molécule

permettant de passiver la surface sous-jacente, par exemple NO, N_2O, N_2, NH_3 et le soufre.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la matière est choisie de façon à engendrer des bandes électriquement conductrices (8).

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la matière est un métal.

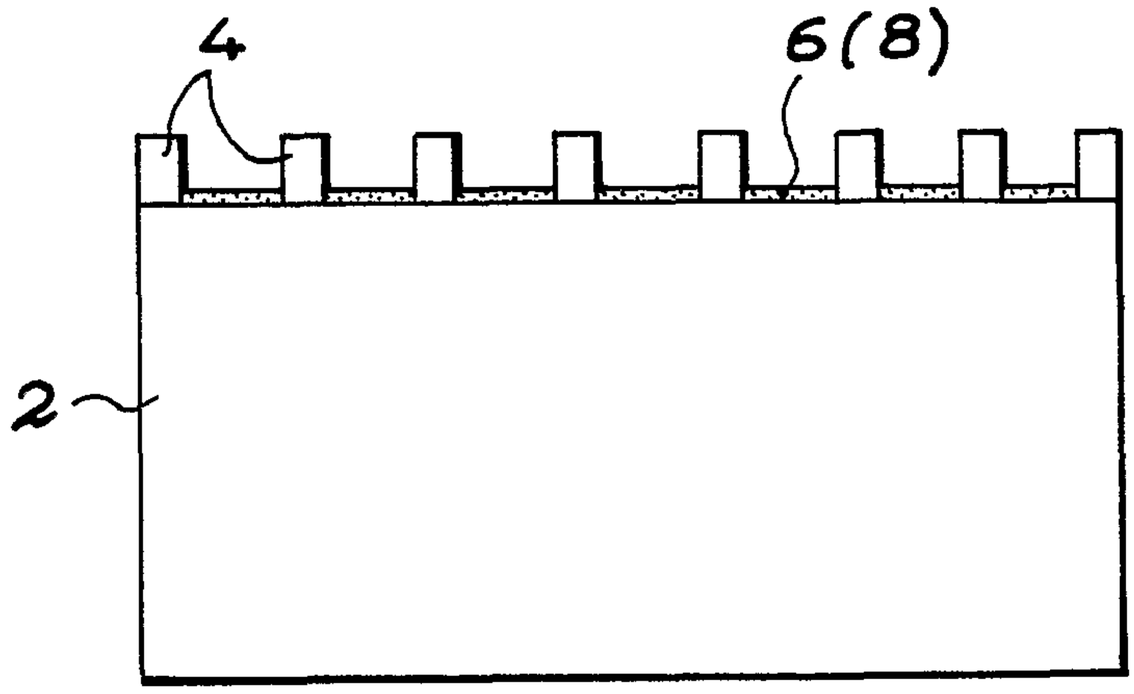
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le métal est choisi dans le groupe des métaux alcalins ou des métaux de transition.

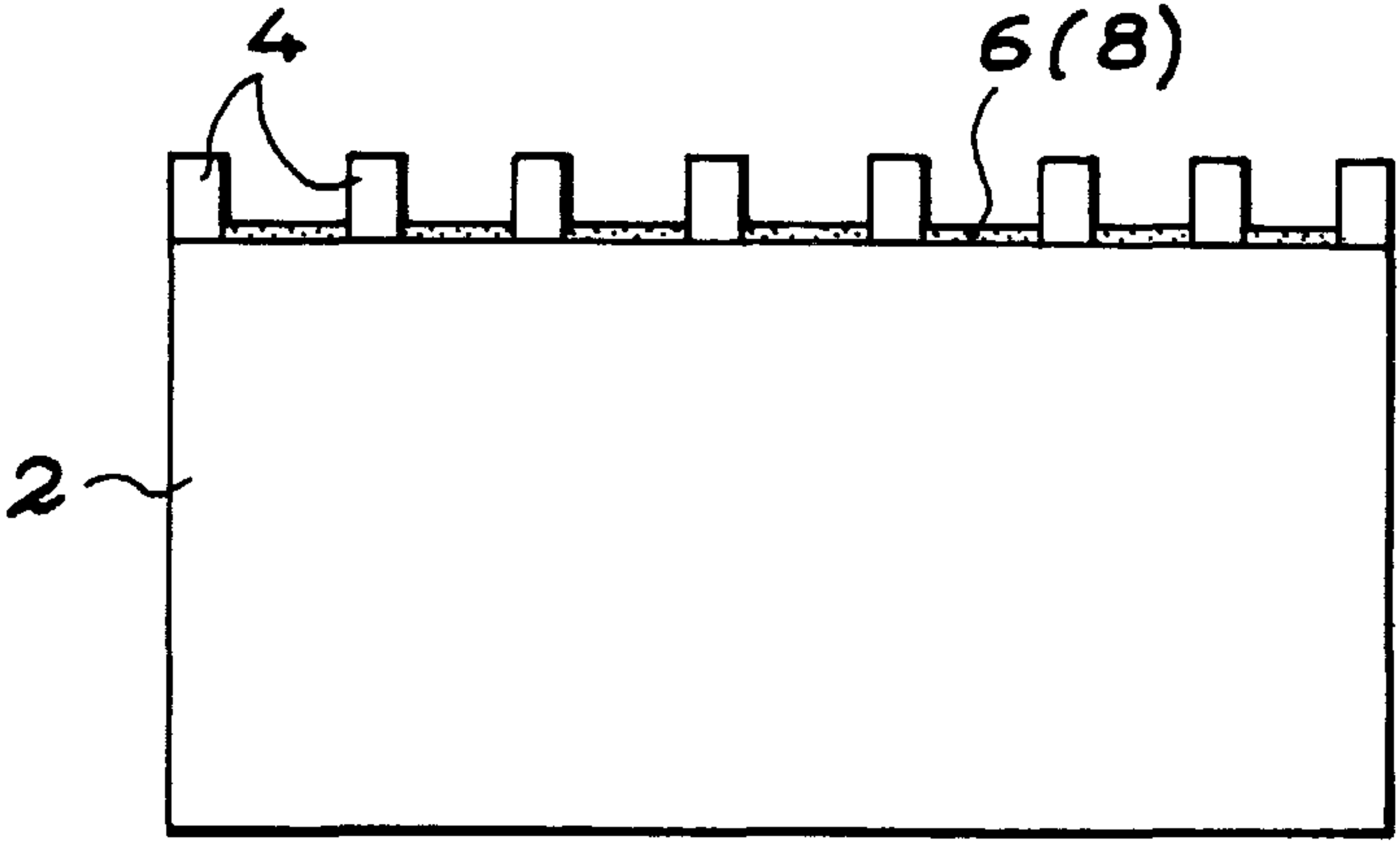
10. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le métal est l'argent ou l'or ou le cuivre.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la matière est formée de molécules organiques, par exemple des polymères, des molécules de type benzène ou pentacène et des molécules organiques unidimensionnelles.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la matière est formée de molécules inorganiques, par exemple des halogènes ou du soufre.

13. Nanostructures obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.


4
6(8)
2


4
6(8)
2