

(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
30 janvier 2014 (30.01.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/016505 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01D 67/00 (2006.01) H01J 37/305 (2006.01)
H01J 37/244 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051752

(22) Date de dépôt international :
19 juillet 2013 (19.07.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
12 57206 25 juillet 2012 (25.07.2012) FR

(71) Déposant : CENTRE NATIONAL DE LA RE-
CHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS - [FR/FR]; 3, rue
Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeur : GIERAK, Jacques; 87 rue Raymonde de la
Roche, F-91220 Le Plessis Pate (FR).

(74) Mandataires : COUSIN, Geoffroy et al.; Cabinet Plasse-
raud, 52 rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

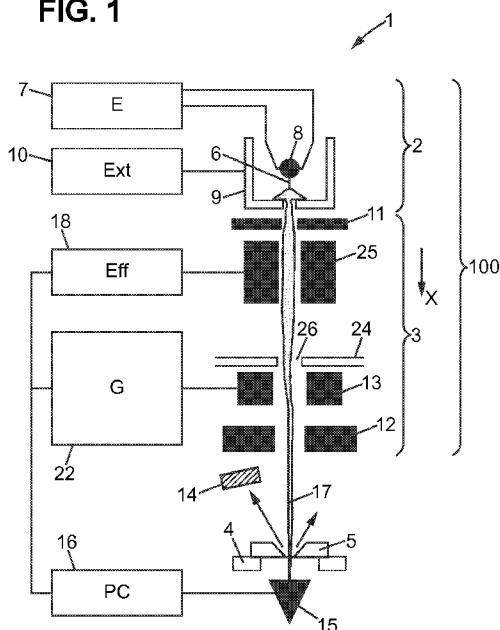
Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD AND APPARATUS FOR FORMING A NANOPOROUS MEMBRANE

(54) Titre : PROCEDE ET INSTALLATION DE FORMATION DE MEMBRANE NANO-POREUSE

FIG. 1



(57) Abstract : An ion beam generator (100) is supplied with liquid metal, emitting a beam of charged particles along an axis. A sample carrier (4) is provided bearing a membrane facing the source along the axis. A particle detector (15) is provided. The ion beam is controlled according to the number of ions detected.

(57) Abrégé : On fournit un générateur (100) de faisceau d'ions de métal liquide, émettant un faisceau d'espèces chargées selon un axe. On fournit un porte-échantillon (4) portant une membrane en regard de la source le long de l'axe. On fournit un détecteur (15) de particules. On contrôle le faisceau d'ions en fonction du nombre d'ions détecté.

Procédé et installation de formation de membrane nano-poreuse.

La présente invention est relative aux procédés et
5 aux installations de formation de membranes nano-poreuses.

Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un
procédé de formation d'une membrane nano-poreuse
comprenant :

- on fournit un générateur de faisceau d'ions
10 utilisant une source d'ions de métal liquide, la source
étant adaptée pour émettre un faisceau d'espèces chargées
selon un axe optique,

- on fournit un porte-échantillon portant une
membrane en regard de la source le long de l'axe optique.

15 Le document B. Schiedt et al. intitulé « Direct FIB
fabrication and integration of 'single nanopore devices'
for the manipulation of macromolecules », Microelectron.
Eng. (2010), doi : 10.1016/j.mee.2009.12.073 décrit un
exemple d'un procédé au cours duquel on grave un nanopore
20 dans une membrane à l'aide d'une machine FIB (« focused ion
beam » pour « faisceau d'ions focalisé »). De telles
membranes, présentant un pore de diamètre de l'ordre de 100
nanomètres ou moins, ont d'innombrables applications,
notamment en biologie, par exemple pour être utilisées pour
25 des procédés d'électrophorèse.

De tels procédés de gravure sont également décrits
dans les documents Patterson N et al. : « Controlled
fabrication of nanopores using a direct focused ion beam
approach with back face particle detection »,
30 Nanotechnology, Iop, Bristol, GB, vol. 19, no. 23,
11/06/08, page 235304, et Nagoshi Kotaro et al. : « Direct
fabrication of nanopores in a metal foil using focused ion
beam with in situ measurements of the penetrating ion
current », Review of scientific instruments, AIP, Melville
35 , NY, US, vol. 80, no. 12, 07/12/09, pages 125102.

Par ailleurs, Jiali Li et al., « Ion beam sculpting at nanometre length scales », Nature 412, 166-169 (12/07/01) | doi :10.1038/35084037, décrit un procédé de bouchage d'un pore obtenu au préalable dans une autre installation.

La fabrication simple, économique, reproductible, de pores présentant de manière contrôlée des caractéristiques variables (notamment taille et matériau du substrat variables) constitue aujourd'hui un défi, pour s'adapter à une demande toujours croissante de membranes nano-poreuses.

Par exemple, Warren J Moberlychan : « Dual-beam focused ion beam/electron microscopy processing and metrology of redeposition during ion-surface 3D interactions, from micromachining to self-organized picostructures", Journal of physics: Condensed matter, Institute of Physics Publishing, Bristol, GB, vol. 21, no. 22, 03/06/09, page 224013, décrit un procédé de bouchage d'un pore semblant utiliser un mécanisme d'érosion. Toutefois, un tel mécanisme d'érosion présente une faible reproductibilité, et est assez intrusif pour la membrane, avec des risques importants de détérioration mécanique et/ou de contamination chimique par l'espèce en provenance de la source.

La présente invention a notamment pour but de fournir une telle fabrication.

A cet effet, selon l'invention, un procédé du genre en question est caractérisé en ce qu'on fournit un détecteur de particules chargées en aval de la membrane, le détecteur de particules étant adapté pour déterminer un nombre d'ions transmis à travers la membrane, en ce qu'on contrôle le générateur de faisceau d'ions en fonction dudit nombre d'ions, et en ce qu'on rebouche un pore de la membrane, en visant une zone avec le faisceau de sorte à faire diffuser les atomes de la membrane faiblement liés à

sa surface et créer une aggrégation d'atomes au niveau des arêtes vives de la membrane.

Grâce à ces dispositions, on obtient un pore dont on peut contrôler les propriétés.

5 Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- on fournit le détecteur de particules chargées en aval de la membrane le long de l'axe optique, le détecteur
10 de particules étant adapté pour détecter un nombre d'ions transmis à travers la membrane ;

- on sélectionne un mode parmi :

. un mode de perçage, au cours duquel on contrôle le générateur de faisceau d'ions en fonction dudit
15 nombre d'ions pour graver un pore dans la membrane, et

. un mode de rebouchage, au cours duquel on contrôle le générateur de faisceau d'ions en fonction dudit nombre d'ions pour reboucher un pore de la membrane, en visant une zone avec le faisceau de sorte à faire diffuser
20 les atomes de la membrane faiblement liés à sa surface et créer une aggrégation d'atomes au niveau des arêtes vives de la membrane,

et on met en œuvre l'un et/ou l'autre desdits modes dans la même installation ;

25 - on focalise le faisceau d'ions au niveau du porte-échantillon en une zone de diamètre réglable, le diamètre étant réglable au moins entre 10 et 100 nanomètres ;

- on met en œuvre le mode de perçage au cours
30 duquel le générateur émet un faisceau d'ions de formation d'un pore dans la membrane, et on détecte un nombre d'ions transmis à travers le pore,

on met en œuvre le mode de rebouchage au cours duquel le générateur émet un faisceau d'ions de rebouchage
35 d'un pore ;

- lorsqu'on contrôle le générateur de faisceau d'ions, on contrôle un trajet dudit faisceau ;

- dans le mode de perçage, tant qu'on détecte un nombre d'ions inférieur à un seuil prédéterminé, le
5 générateur délivre un faisceau d'espèces chargées sur une zone de la membrane [Dans ce mode perçage, la zone est assimilée à un point fixe de dimensions faibles - de l'ordre de 10 nanomètres par exemple ; Le courant d'ions I est concentré sur une surface de superficie S_p de sorte que
10 le rapport I/S est suffisamment élevé pour produire un effet de gravure intense (I/S_p par exemple de l'ordre de 10^{18} ions/cm²)] ;

- lorsqu'on détecte un nombre d'ions supérieur à un seuil prédéterminé, on divertit le faisceau d'espèces
15 chargées en dehors du porte-échantillon ;

- dans le mode de rebouchage, tant qu'on détecte un nombre d'ions supérieur à un seuil prédéterminé, le générateur délivre un faisceau d'espèces chargées sur une zone élargie autour du pore ;

- dans le mode de rebouchage, on rebouche le pore
20 par irradiation de la membrane autour du pore avec ledit faisceau [Dans ce mode rebouchage, la zone irradiée est de dimensions élevées ; Un balayage du faisceau permet d'augmenter la superficie de la surface S_r de la zone de la
25 membrane irradiée par le faisceau autour du pore de plusieurs ordres de grandeur par rapport au mode perçage, de sorte que le rapport I/S_r soit réduit à une valeur très faible par rapport à I/S_p (I/S_r par exemple de l'ordre de 10^{12} ions/cm²)] ;

- dans le mode de rebouchage, on rebouche le pore
30 en balayant une zone de superficie étendue de la membrane autour du pore avec ledit faisceau ;

- lorsqu'on contrôle le générateur de faisceau d'ions, on contrôle une zone d'impact du faisceau sur la
35 membrane ;

- la membrane a une épaisseur inférieure à 100 nanomètres, préférablement inférieure à 10 nanomètres, et/ou est réalisée en un matériau choisi dans la liste suivante : carbure de silicium, oxyde de silicium, nitride de silicium ;

- on contrôle le générateur de faisceau d'ions en commandant l'ouverture et la fermeture d'une porte électrostatique disposée entre la source et le porte-échantillon ;

10 - on définit un diamètre de pore à atteindre, et on alterne les modes de perçage et de rebouchage jusqu'à former un pore dudit diamètre ;

- on reproduit lesdites étapes pour une pluralité de membranes d'un même échantillon, les membranes étant
15 espacées les unes des autres d'au moins 10 microns, ou pour une pluralité de pores dans une membrane d'un échantillon, les pores étant espacés les uns des autres d'au moins 0.1 micron.

Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à
20 une installation de formation d'une membrane nanoporeuse comprenant :

- un générateur de faisceau d'ions utilisant une source d'ions de métal liquide, la source étant adaptée pour émettre un faisceau d'espèces chargées selon un axe
25 optique,

- un porte-échantillon adapté pour porter une membrane en regard de la source le long de l'axe optique,

- un détecteur de particules chargées en aval de la membrane, le détecteur de particules étant adapté pour
30 déterminer un nombre d'ions transmis à travers la membrane, et

- une unité centrale adaptée pour contrôler le générateur de faisceau d'ions en fonction dudit nombre d'ions , en visant une zone avec le faisceau de sorte à
35 faire diffuser les atomes de la membrane faiblement liés à

sa surface et créer une agrégation d'atomes au niveau des arêtes vives de la membrane.

Selon un mode particulier, l'unité centrale est adaptée pour sélectionner l'un de

5 . un mode de perçage, au cours duquel on contrôle le générateur de faisceau d'ions en fonction dudit nombre d'ions pour graver un pore dans la membrane,

 . un mode de rebouchage, au cours duquel on contrôle le générateur de faisceau d'ions en fonction dudit
10 nombre d'ions pour contrôler le générateur de faisceau d'ions en visant une zone avec le faisceau de sorte à faire diffuser les atomes de la membrane faiblement liés à sa surface et créer une agrégation d'atomes au niveau des arêtes vives de la membrane.

15 Selon un mode particulier, le générateur de faisceau d'ions comprend une optique électrostatique comprenant également :

 -un générateur de balayage adapté pour disperser le faisceau autour d'un pore de la membrane ; et/ou

20 -un générateur d'effacement adapté pour divertir le faisceau hors du porte-échantillon, et/ou

 - une lentille focalisant le faisceau d'ions au niveau du porte-échantillon en une zone de diamètre réglable, le diamètre étant réglable au moins entre 10 et
25 100 nanomètres.

Selon un mode particulier, le détecteur de particules chargées est adapté pour déterminer un nombre d'ions transmis à travers la membrane.

D'autres caractéristiques et avantages de
30 l'invention apparaîtront au cours de la description suivante de deux de ses formes de réalisation, donnée à titre d'exemple non limitatif, en regard des dessins joints.

Sur les dessins :

35 -la figure 1 est une vue schématique d'une

installation convenant pour la mise en œuvre du procédé,

-les figures 2a, 2b et 2c sont des vues schématiques de la membrane à différentes étapes dans une première utilisation de l'installation de la figure 1,

5 -les figures 3a, 3b sont des vues similaires aux figures 2a à 2c, pour un deuxième mode d'utilisation de cette installation,

-la figure 4 est une vue schématique d'un échantillon à différentes étapes,

10 -les figures 5a et 5b sont des vues de dessus d'une membrane comportant plusieurs pores (respectivement vue microscopique et schéma illustratif),

-les figures 6a et 6b sont deux vues similaires à la figure 1 de deux modes d'utilisation de l'installation,

15 et

-la figure 7 montre un système multi-membranes.

Sur les différentes figures, les mêmes références désignent des éléments identiques ou similaires.

La figure 1 représente une installation 1 convenant
20 pour la mise en œuvre d'un procédé de traitement de membrane nanoporeuse. Une architecture d'une telle installation reprend celle d'une colonne d'émission de faisceau d'ions focalisés (FIB, pour « focussed ion beam»). Elle comporte en particulier un générateur 100 de faisceau
25 d'ions muni d'une source 2 et d'une optique 3. L'installation comprend également un porte échantillon 4 portant un échantillon 5. La source, l'optique et le porte échantillon sont disposés l'un après l'autre, selon cet ordre, le long d'un axe X du générateur.

30 La source est par exemple une source d'ions de métal liquide (LMIS, pour « liquid metal ion source »). Elle comporte une pointe 6 reliée électriquement à un générateur 7. Le générateur fournit à la pointe 6 une tension permettant de polariser la pointe. La pointe est
35 réalisée comportant un noyau, par exemple d'un métal

réfractaire, portant une couche continue de métal à sa surface. Le métal, par exemple du gallium, ou un alliage d'or, ou autre, est par exemple également contenu dans un réservoir 8 à partir duquel il s'écoule vers l'extrémité de la pointe. La source d'ions 2 comprend également une électrode extractrice 9 qui peut être alimentée par un générateur dédié 10, afin de générer une différence de potentiel entre une électrode extractrice 9 et la pointe 6. Cette différence de potentiel génère un champ électrique qui est apte à arracher des ions de métal liquide, ou des amas de ces ions de la pointe 6. Les ions ainsi arrachés sont propagés en un faisceau 17 globalement en direction du porte échantillon 4 le long de l'axe X.

L'optique 3 comprend une série de lentilles adaptées pour mettre en forme le faisceau d'ions. On notera en particulier une lentille 11, proche de la source 2, adaptée pour mettre en forme le faisceau d'ions, et une lentille objet 12 proche du porte-échantillon 4, adaptée pour concentrer le faisceau d'ions en direction du porte-échantillon 4.

Entre les lentilles 11 et 12, on prévoit un dispositif de balayage 13 pour étaler le faisceau d'ions sur une zone donnée du porte-échantillon 4. Ce générateur de balayage 22 comprend une ou plusieurs électrodes 13 adaptées pour influencer électriquement sur les particules chargées passant à proximité, pour dévier leur trajectoire, de manière changeant dans le temps, en direction de points donnés du porte-échantillon 4. Lorsqu'il est activé, le dispositif de balayage 13 permet d'étaler le faisceau sur une zone de la membrane, de superficie grande par rapport au diamètre du pore, par exemple de l'ordre de 100 nm x 100 nm.

L'installation comprend également un système d'effacement de faisceau comprenant une série de déflecteurs électrostatiques 25, par exemple situées

proche de la source 2, et une électrode d'arrêt 24, située en aval des lentilles 25, et comportant une ouverture traversante 26 de faible diamètre. Un tel système d'effacement constitue une porte électrostatique pour le faisceau, dont on peut contrôler à volonté les états « ouvert » ou « fermé ». Le générateur 18 d'effacement peut alimenter les électrodes 25 de manière à faire passer le faisceau 17 au travers de l'ouverture 26 (tel que représenté), ou de diriger celui-ci vers l'électrode d'arrêt 24.

Le générateur 18 est par exemple un générateur de tension bistable rapide, permettant un temps de montée ou de descente inférieur à la micro-seconde.

Dans le cas présent, le porte-échantillon 4 porte une membrane 5 à former. La membrane 5 est par exemple constituée d'un mince film de matériau résistant mécaniquement, tels qu'un carbure, oxyde ou nitrure de silicium, ou autre. Il s'agit par exemple d'un film non cristallin. Un exemple de matériau constitutif est Si_3N_4 . La membrane 5 fait par exemple 100 nm d'épaisseur, en particulier moins de 25 nm d'épaisseur, voire moins de 10 nm d'épaisseur.

On peut utiliser également un détecteur 14 de particules secondaires. Ces particules secondaires sont des particules, notamment chargées, pulvérisées de la membrane 5 à l'arrivée du faisceau d'ions en provenance de la source 2.

On utilise un détecteur 15 situé en aval du porte échantillon 4 le long de l'axe X. Ainsi, le porte échantillon 4 est disposé entre la source 2 et le détecteur 15. À titre de détecteur 15, on utilise un détecteur de particules, adapté pour détecter des particules, notamment chargées électriquement, s'écoulant depuis la source : les ions ou amas chargés provenant de la source 2. À titre de détecteur de particules, on utilise un détecteur capable de

détecter les faibles niveaux de signal attendu avec de telles sources d'ions. Il s'agit, par exemple, d'un détecteur de type channeltron, ou plaques multicanaux.

L'installation 1 comprend également une unité
5 centrale 16 reliée au détecteur 15. L'unité centrale 16 est capable de déterminer le nombre de particules détectées par le détecteur 15.

En variante, on pourrait utiliser un détecteur 15
de particules secondaires disposé hors de l'axe optique, et
10 placé en regard de la face supérieure (celle tournée vers la source 2) d'une cible placée en aval du porte-échantillon 4, et détectant des électrons, dits secondaires, projetés depuis la cible du fait de l'arrivée sur celle-ci des particules chargées en provenance de la
15 source 2. Le nombre de particules chargées traversant la membrane peut être déterminé, indirectement, à partir du signal mesuré par le détecteur d'électrons secondaires. La suite de la description fait référence au mode de réalisation utilisant le détecteur aval 15 de type direct
20 disposé le long de l'axe optique.

L'unité centrale 16 est également capable de commander l'arrivée du faisceau 17 au niveau du porte échantillon 4. À titre d'exemple, l'unité centrale 16 est reliée au générateur de balayage 13. Ainsi, l'unité
25 centrale 16 est capable de comparer le nombre de particules détectées par le détecteur 15 avec un niveau de seuil prédéterminé, et, en fonction de cette comparaison, d'influer sur l'arrivée du faisceau 17 au niveau du porte échantillon 4.

30 Deux exemples de mise en œuvre d'une telle installation vont être décrits ci-après.

Dans un premier exemple, représenté aux figures 2a à 2c, le porte échantillon 4 porte une membrane 5 étanche. Ainsi, la membrane 5 ne comporte aucun pore, et il s'agit
35 donc ici d'un procédé de formation d'une membrane. Comme

cela est visible sur les figures 1 et 2a, le faisceau 17 d'ions de métal liquide impacte en un emplacement donné de la membrane 5 de manière à enlever de la matière, comme représenté sur la figure 2b. Le faisceau d'ions

5 métalliques, ayant une énergie de l'ordre de la dizaine de milliers d'électrons-Volts, focalisé au niveau de la membrane mince sur un point fixe (mode « point ») va produire un effet de gravure localisé dans la membrane. La dose d'ions incidente se déduit en mesurant le courant I

10 déposé par les ions (au cours d'une étape préalable de calibration avec un micro-Ampèremètre à la place du porte-échantillon), en multipliant par la durée t de l'irradiation et en divisant le tout par la surface S du point irradié : $D=It/S$. A titre d'exemple, une dose

15 courante pour ce mode perçage est de l'ordre de 10^{18} à 10^{20} ions/cm². Par point, on entend une tache focale de diamètre le plus petit possible atteignable au niveau du porte-échantillon. Les dimensions d'une tâche focale(en mode « point ») sont par exemple de l'ordre de 10 nanomètres.

20 Ainsi, au cours de l'utilisation de la source 2, une ouverture 118 commence à apparaître dans la membrane 5. Au cours de cette opération, le détecteur 15 est relié à l'unité centrale 16. Au niveau de l'unité centrale, on compare le signal reçu du détecteur 15 avec un seuil

25 prédéterminé. Étant donné que la membrane 5 est étanche, le détecteur 15 ne détecte rien d'autre qu'un bruit, au cours de cette étape. Ainsi, le niveau de signal détecté par le détecteur 15 est inférieur au seuil prédéterminé. L'unité centrale 16 est commandée de manière à ce que, lorsque le

30 signal détecté par le détecteur 15 dépasse ledit seuil prédéterminé, le générateur d'effacement 18 divertit le faisceau 17 de l'endroit où le pore est réalisé, par exemple vers l'électrode d'arrêt 24 (figure 6a). Ainsi, comme visible sur la figure 2c, au bout d'un certain temps

35 d'utilisation de la source d'ions 2, un pore 19 a été créé

dans la membrane 5. L'utilisation ultérieure de la source 2 voit les ions métalliques passer à travers le pore 5, et un nombre d'ions, voire un courant électrique être ainsi détecté par le détecteur 15. Tous les ions métalliques ne passent pas à travers le pore 5, et l'ouverture de celui-ci va augmenter au cours de l'utilisation de la source d'ions, ainsi que le courant détecté. Quand ce courant atteint un seuil prédéterminé, l'unité centrale 16 fait divertir le faisceau hors du porte échantillon 4.

10 Le seuil correspond par exemple à la détection d'un unique ion du faisceau 17 au niveau du détecteur 15. Le temps de gravure peut alors typiquement être de l'ordre de 50 à 100 millisecondes (ms).

Selon un deuxième mode de réalisation, comme 15 représenté sur les figures 3a à 3b, on peut utiliser l'installation de la figure 1 pour former un pore 19 existant. Ainsi, on fournit sur le porte échantillon 4 une membrane 5 déjà dotée d'un pore 19. Le cas échéant, on utilise le détecteur 15 pour détecter les ions traversant 20 le pore 19, et caractériser ainsi ce pore. Comme visible sur la figure 6b, pour reboucher légèrement le pore 19, le faisceau 17 irradie une zone élargie, par exemple de dimensions 100 nm x 100 nm autour du pore, comprenant des emplacements 20 de la surface de la membrane 5 à proximité 25 du pore 19, à l'aide du générateur de balayage 13. C'est-à-dire qu'on peut utiliser la même source que dans le mode de perçage décrit ci-dessus, l'utilisation différenciant principalement en ce qu'on change rapidement les caractéristiques du générateur de balayage 30 pour que le point d'impact des particules chargées successives arrivant 30 au niveau du porte-échantillon décrive une trajectoire dans une zone élargie. Dans ce mode 'surface', la dose peut être réduite à des valeurs inférieures au mode 'point', par exemple de l'ordre de 10^{12} ions/cm², ce qui est insuffisant 35 pour provoquer un enlèvement de matière significatif (a

fortiori pour créer un autre pore). Comme visible sur la figure 3b, on observe dans la zone visée par le faisceau 17 une diffusion des atomes de la membrane 5 faiblement liés à sa surface, et une agrégation d'atomes au niveau des arêtes vives de la membrane, comme également indiqué dans Jiali Li et al., « Ion beam sculpting at nanometre length scales », Nature 412, 166-169 (12/07/01) | doi :10.1038/35084037. C'est-à-dire que la membrane comporte une surface tournée vers la source. En cette surface (ou à faible profondeur à l'échelle de l'épaisseur de la membrane), l'irradiation par les particules chargées en provenance de la source va créer une diffusion d'atomes de la membrane en direction des arêtes proches, c'est-à-dire les arêtes délimitant le pore. La matière va s'y agréger, fermant ainsi le pore. Le pore va ainsi être réduit par irradiation, par le faisceau, d'emplacements à la proximité du pore. Comme on peut encore le voir sur la figure 3b, l'ouverture du pore peut continuer d'être testée en utilisant le faisceau 17 et en détectant les particules transmises à travers le pore à l'aide du détecteur 15. En effet, la trajectoire mentionnée ci-dessus peut croiser le pore.

En utilisant le procédé ci-dessus pour le bouchage du pore, on respecte la membrane, en générant peu de vibrations mécaniques dans la membrane, en implantant peu de matériaux contaminants (Gallium) dans la membrane. En utilisant une membrane en matériau non cristallin, on génère également peu de dégâts dans la membrane.

Ainsi, la figure 4 représente cinq images successives de rebouchage d'un pore en utilisant l'objet ci-dessus. Après avoir percé un pore d'environ 20 nm de diamètre, comme représenté sur la première vignette, les quatre autres vignettes représentent le rebouchage successif de celui-ci par irradiation de zones à proximité de celui-ci, jusqu'à un rebouchage complet sur la vignette de droite.

L'optique 3 peut également être utilisée pour modifier l'énergie des ions à leur arrivée au niveau du porte-échantillon. Ainsi, en mode pulvérisation (creuser un pore), on peut utiliser des ions de plus haute énergie. En
5 mode de rebouchage et d'imagerie, on peut utiliser des ions d'énergie plus faible, le détecteur détectant la charge des ions traversant. Ainsi, les ions utilisés en mode d'imagerie, s'ils ne traversent pas, risquent moins d'affecter la membrane.

10 Si le matériau du faisceau d'ions est indésirable dans la membrane, on pourra prévoir de l'enlever par une attaque chimique adaptée.

De plus, on notera qu'on pourra aisément mettre en œuvre successivement le procédé de création d'un pore, tels
15 que décrit ci-dessus en relation avec les figures 2a à 2c, et un procédé de rebouchage tel que décrit ci-dessus avec les figures 3a et 3b, de manière à pouvoir générer un pore de taille parfaitement souhaitée. Cette mise en œuvre successive est faite en utilisant la même installation, la
20 même source, pour les deux procédés. On sélectionne alternativement l'un ou l'autre des procédés. Ainsi, la source reste invariable, que ce soit en mode de perçage, de rebouchage, ou pour la détection du courant transmis. La source émet un courant I sensiblement constant, et des
25 articles d'énergie sensiblement constante dans ces différents modes. Par ailleurs, le courant I et l'énergie des particules arrivant au niveau de la membrane peuvent également être gardés constant dans ces différentes modes. En mode rebouchage, on peut générer l'émission du faisceau
30 pendant un temps prédéterminé, basé sur l'expérience, pour obtenir un certain rebouchage du pore. Alternativement, après un temps donné, on peut procéder à la détection du signal transmis à travers le pore à l'aide du détecteur 15, et vérifier son éventuel rebouchage, et,
35 si nécessaire, procéder à une nouvelle opération de

rebouchage. On obtient donc un pore dont on peut contrôler les propriétés (taille (diamètre, ou diamètre moyen), rapport d'aspect), la position par rapport à des électrodes (de mesure ou de contrôle), et l'environnement (chimique, physiologique). Concernant la taille, on considérera le plus petit diamètre transversalement à l'axe du pore (axe normal à la surface de la membrane).

La description qui a été faite ci-dessus a été faite pour un pore. Toutefois, on pourra, avec le même outil, aisément réaliser la même opération successivement pour plusieurs pores, comme représenté en figures 5a et 5b, espacés les uns des autres d'au moins 100 nanomètres. On pourra d'ailleurs réaliser sur un même support des pores de taille variable, de diamètre petit, tels les pores 19a, ou de diamètre élevé, tels les pores 19b, ceci étant ajustable à volonté. Les pores peuvent être réalisés comme des réseaux ordonnés dans la membrane. La membrane présentant plusieurs pores peut être utilisée telle quelle, ou être découpée en vue de plusieurs applications ou utilisations parallèles distinctes. Comme représenté Figure 7, dans un mode de réalisation, le détecteur 15 est monté mobile dans l'enceinte par l'intermédiaire d'un système de déplacement nanométrique 23. Ce système 23 lui-même porte un système de déplacement micrométrique 27 portant l'échantillon 4. L'échantillon 4 est formé comme une tranche épaisse comprenant plusieurs membranes indépendantes de dimension D de quelques microns, et dans chacune desquelles un pore est à former, et espacées les unes des autres de quelques centaines de microns (dimension E d'au moins 10 microns). Le système 27 de déplacement micrométrique est adapté pour placer différentes membranes de l'échantillon 4 successivement sous le faisceau. Le cas échéant, un système de détection tel le système 14 peut être utilisé pour vérifier la position exacte de la membrane par rapport au faisceau, et l'optique 3 peut être contrôlée pour déplacer

le point focal afin d'être sur que le faisceau soit focalisé sur la membrane.

Un tel système comprenant un système de déplacement nanométrique d'un détecteur, et supportant un système de
5 déplacement micrométrique 27 peut être intégré dans une machine d'émission de faisceau d'ions focalisés classique, et pourrait être commercialisé indépendamment du reste du système. Il suffit alors de connecter le détecteur 15 au PC
16 pour mettre en œuvre les procédés ci-dessus, de manière
10 contrôlée et répétée, pour de grands nombres de membranes d'un même échantillon.

REVENDICATIONS

1. Procédé de formation d'une membrane nano-poreuse comprenant :

- 5 - on fournit un générateur (100) de faisceau d'ions utilisant une source (2) d'ions de métal liquide, la source étant adaptée pour émettre un faisceau (17) d'espèces chargées selon un axe optique (X),
- on fournit un porte-échantillon (4) portant une
10 membrane (5) en regard de la source le long de l'axe optique,
 caractérisé en ce que
- on fournit un détecteur de particules chargées (15) en aval de la membrane, le détecteur de particules
15 étant adapté pour déterminer un nombre d'ions transmis à travers la membrane,
- on contrôle le générateur (100) de faisceau d'ions en fonction dudit nombre d'ions, et
- on rebouche un pore de la membrane, en visant une
20 zone avec le faisceau de sorte à faire diffuser les atomes de la membrane faiblement liés à sa surface et créer une agrégation d'atomes au niveau des arêtes vives de la membrane.

2. Procédé selon la revendication 1, dans
25 lequel on fournit le détecteur de particules chargées (15) en aval de la membrane le long de l'axe optique, le détecteur de particules étant adapté pour détecter un nombre d'ions transmis à travers la membrane.

3. Procédé de formation d'une membrane nano-poreuse
30 selon la revendication 1 ou 2 dans lequel on sélectionne un mode parmi :

- . un mode de perçage, au cours duquel on contrôle le générateur (100) de faisceau d'ions en fonction dudit nombre d'ions pour graver un pore dans la membrane, et

. un mode de rebouchage, au cours duquel on contrôle le générateur (100) de faisceau d'ions en fonction dudit nombre d'ions pour reboucher un pore de la membrane, en visant une zone avec le faisceau de sorte à faire
5 diffuser les atomes de la membrane faiblement liés à sa surface et créer une agrégation d'atomes au niveau des arêtes vives de la membrane,

et au cours duquel on met en œuvre l'un et/ou l'autre desdits modes dans la même installation.

10 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel on met en œuvre le mode de perçage au cours duquel le générateur émet un faisceau d'ions de formation d'un pore (19) dans la membrane, et dans lequel on détecte un nombre d'ions transmis à travers le pore,

15 et dans lequel on met en œuvre le mode de rebouchage au cours duquel le générateur émet un faisceau d'ions de rebouchage d'un pore (19).

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel, lorsqu'on contrôle le générateur de faisceau
20 d'ions, on contrôle un trajet dudit faisceau.

6. Procédé selon la revendication 5, et selon la revendication 3 ou l'une quelconque des revendications dépendant de la revendication 3, dans lequel, dans le mode de perçage, tant qu'on détecte un nombre d'ions inférieur à
25 un seuil prédéterminé, le générateur (100) délivre un faisceau d'espèces chargées sur une zone de la membrane.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, dans lequel, lorsqu'on détecte un nombre d'ions supérieur à un seuil prédéterminé, on divertit le faisceau d'espèces
30 chargées en dehors du porte-échantillon.

8. Procédé selon la revendication 5, et selon la revendication 3 ou l'une quelconque des revendications dépendant de la revendication 3, dans lequel, dans le mode de rebouchage, tant qu'on détecte un nombre d'ions
35 supérieur à un seuil prédéterminé, le générateur (100)

délivre un faisceau d'espèces chargées sur une zone élargie autour du pore.

9. Procédé selon la revendication 3 ou l'une quelconque des revendications dépendant de la revendication 3, dans lequel, dans le mode de rebouchage, on rebouche le pore (19) par irradiation de la membrane autour du pore avec ledit faisceau.

10. Procédé selon la revendication 3 ou l'une quelconque des revendications dépendant de la revendication 3, dans lequel, dans le mode de rebouchage, on rebouche le pore (19) en balayant une zone de superficie étendue de la membrane autour du pore avec ledit faisceau.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel, lorsqu'on contrôle le générateur de faisceau d'ions, on contrôle une zone (20) d'impact du faisceau sur la membrane.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel la membrane (4) a une épaisseur inférieure à 100 nanomètres, préférablement inférieure à 10 nanomètres, et/ou est réalisée en un matériau choisi dans la liste suivante : carbure de silicium, oxyde de silicium, nitrure de silicium.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel on contrôle le générateur de faisceau d'ions en commandant l'ouverture et la fermeture d'une porte électrostatique disposée entre la source et le porte-échantillon.

14. Procédé de formation d'une membrane nano-poreuse selon la revendication 3 ou l'une quelconque des revendications dépendant de la revendication 3, dans lequel on définit un diamètre de pore (19) à atteindre, et dans lequel on alterne les modes de perçage et de rebouchage, jusqu'à former un pore dudit diamètre.

15. Procédé de formation de membranes nano-poreuses, dans lequel on reproduit les étapes des procédés selon

l'une quelconque des revendications 1 à 14 pour une pluralité de membranes d'un même échantillon, les membranes étant espacées les unes des autres d'au moins dix microns, ou pour une pluralité de pores dans une membrane d'un échantillon, les pores étant espacés les uns des autres d'au moins 0.1 micron.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on focalise le faisceau d'ions au niveau du porte-échantillon en une zone de diamètre réglable, le diamètre étant réglable au moins entre 10 nanomètres (nm) et 100 nm.

17. Installation de formation d'une membrane nanoporeuse comprenant :

- un générateur (100) de faisceau d'ions utilisant une source (2) d'ions de métal liquide, la source étant adaptée pour émettre un faisceau (17) d'espèces chargées selon un axe optique,

- un porte-échantillon (4) adapté pour porter une membrane en regard de la source le long de l'axe optique, caractérisé par

- un détecteur de particules chargées (15) en aval de la membrane, le détecteur de particules étant adapté pour déterminer un nombre d'ions transmis à travers la membrane, et

- une unité centrale (16) adaptée pour contrôler le générateur de faisceau d'ions en fonction dudit nombre d'ions, en visant une zone avec le faisceau de sorte à faire diffuser les atomes de la membrane faiblement liés à sa surface et créer une agrégation d'atomes au niveau des arêtes vives de la membrane.

18. Installation selon la revendication 17, dans laquelle l'unité centrale (16) est adaptée pour sélectionner l'un de

- . un mode de perçage, au cours duquel on contrôle le générateur (100) de faisceau d'ions en fonction

dudit nombre d'ions pour graver un pore dans la membrane,

. un mode de rebouchage, au cours duquel on contrôle le générateur (100) de faisceau d'ions en fonction dudit nombre d'ions pour contrôler le générateur de faisceau d'ions en visant une zone avec le faisceau de sorte à faire diffuser les atomes de la membrane faiblement liés à sa surface et créer une agrégation d'atomes au niveau des arêtes vives de la membrane.

19. Installation selon la revendication 17 ou 18 dans laquelle le générateur (100) de faisceau d'ions comprend une optique électrostatique (3) comprenant au moins l'un de :

- un générateur de balayage (22) adapté pour disperser le faisceau autour d'un pore de la membrane,
- un générateur d'effacement (18) adapté pour divertir le faisceau hors du porte-échantillon,
- une lentille (11, 12) focalisant le faisceau d'ions au niveau du porte-échantillon en une zone de diamètre réglable, le diamètre étant réglable au moins entre 10 nanomètres (nm) et 100 nm.

20. Installation selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, dans laquelle le détecteur de particules chargées (15) est adapté pour déterminer un nombre d'ions transmis à travers la membrane.

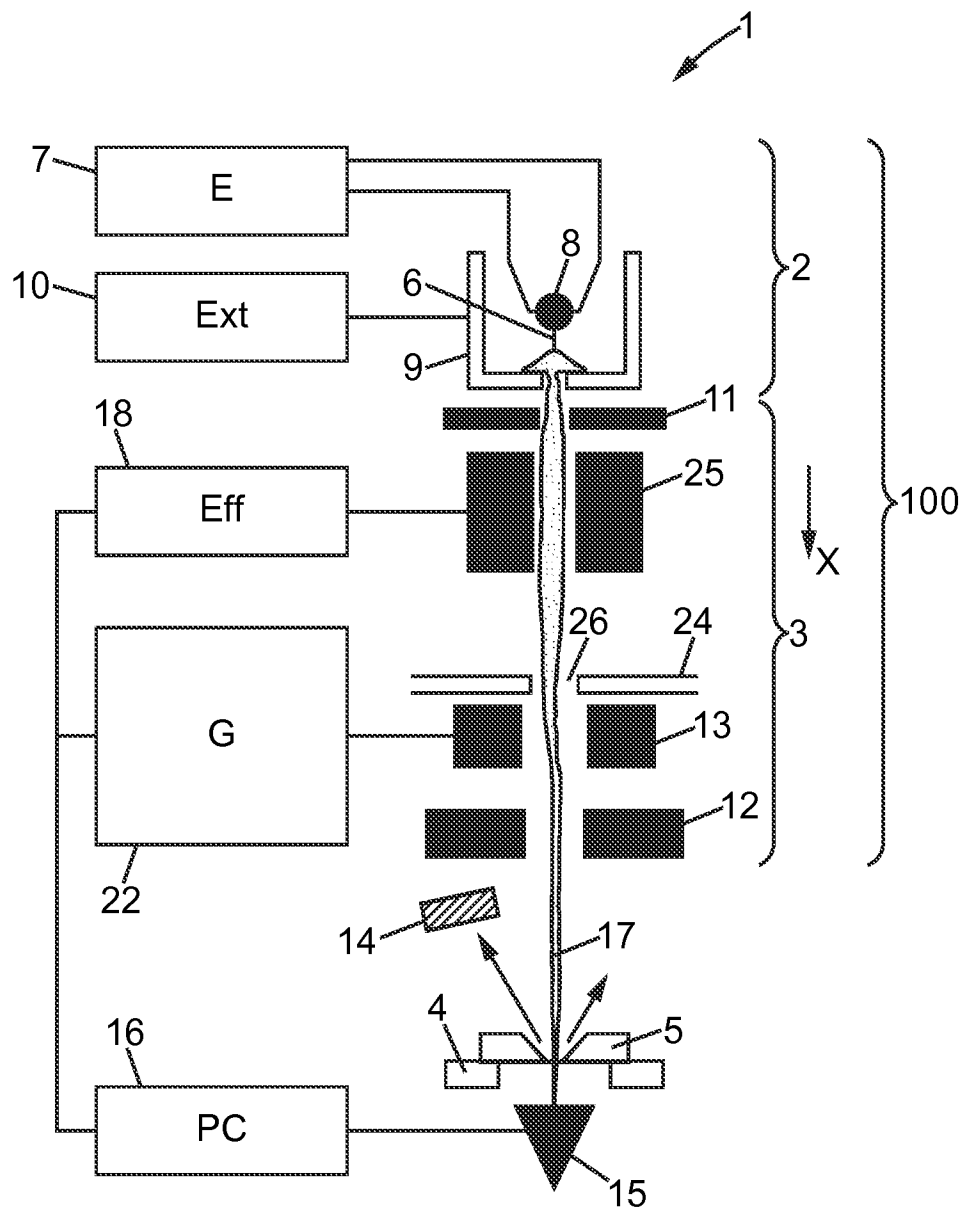
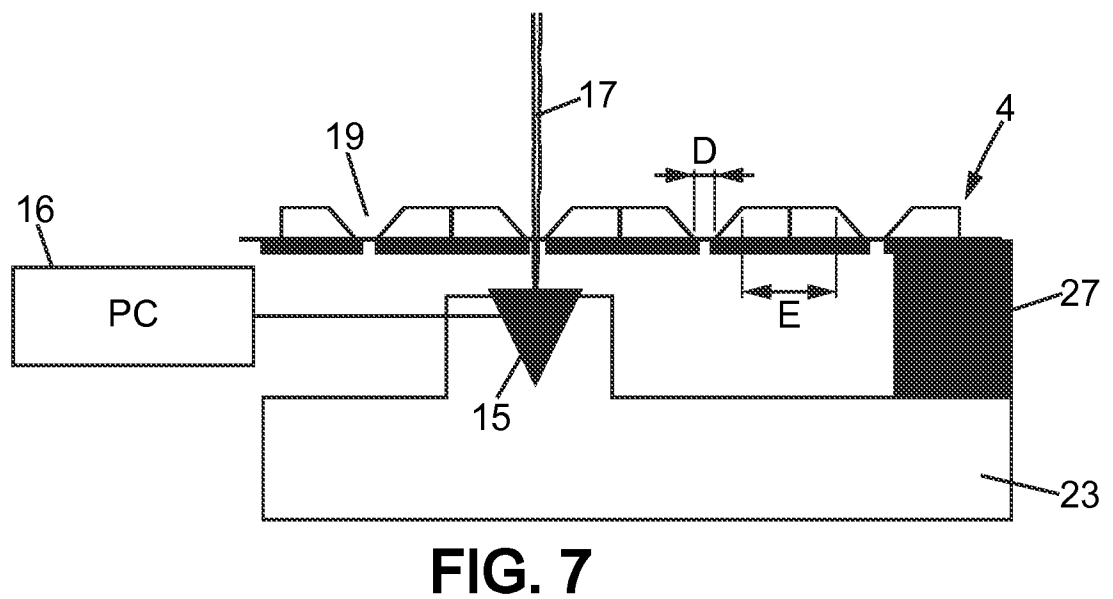
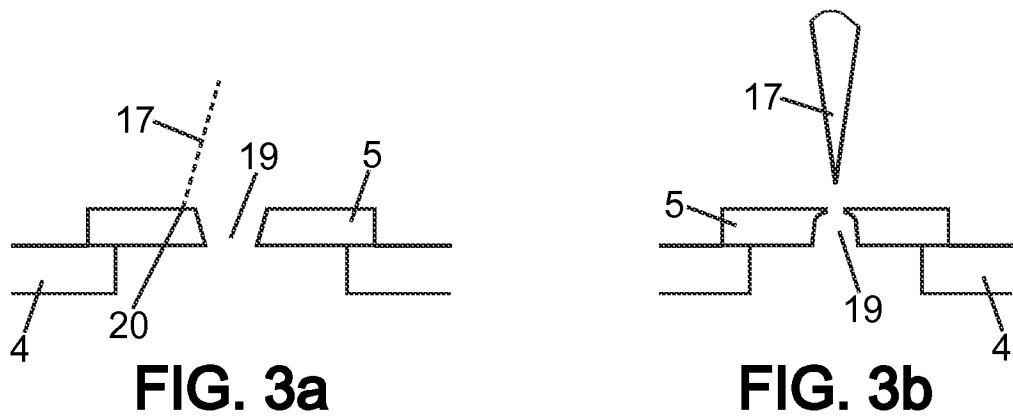
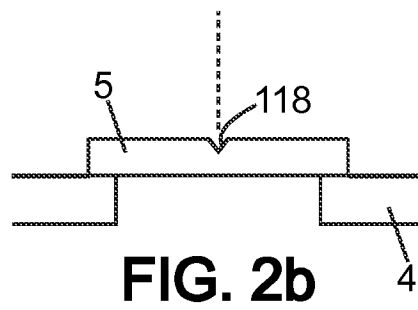
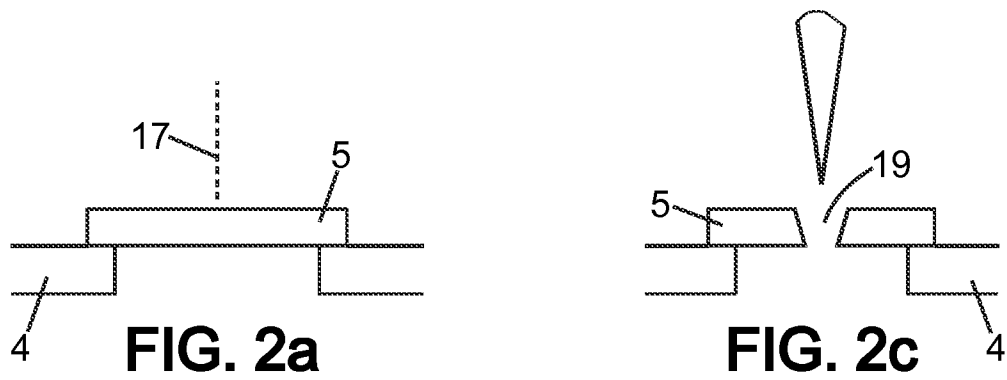
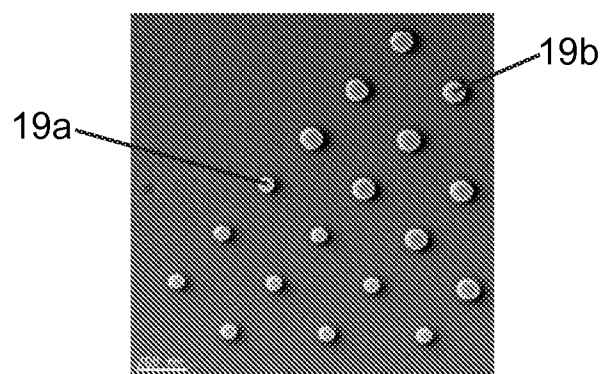
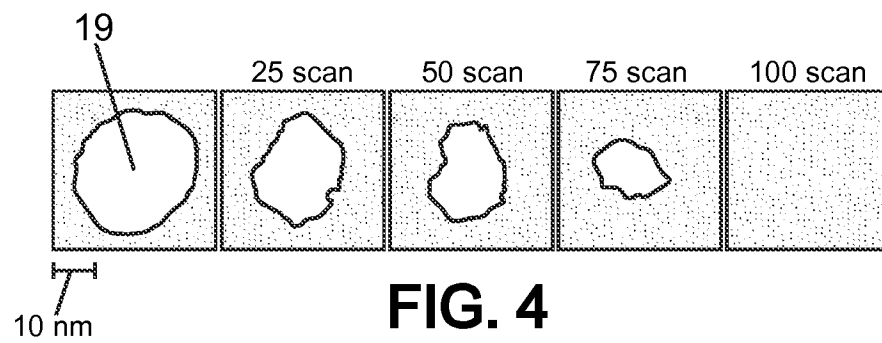
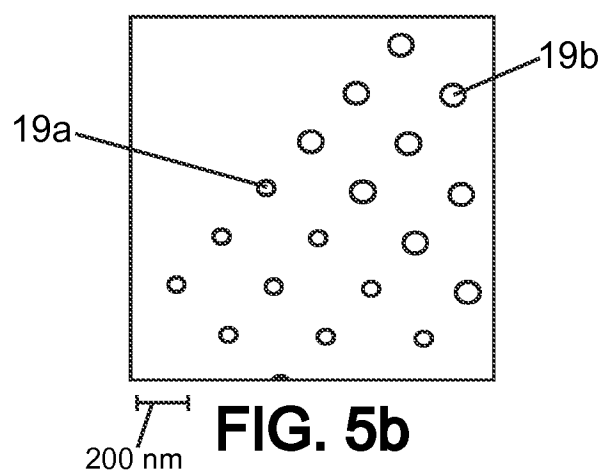


FIG. 1



**FIG. 5a****FIG. 5b**

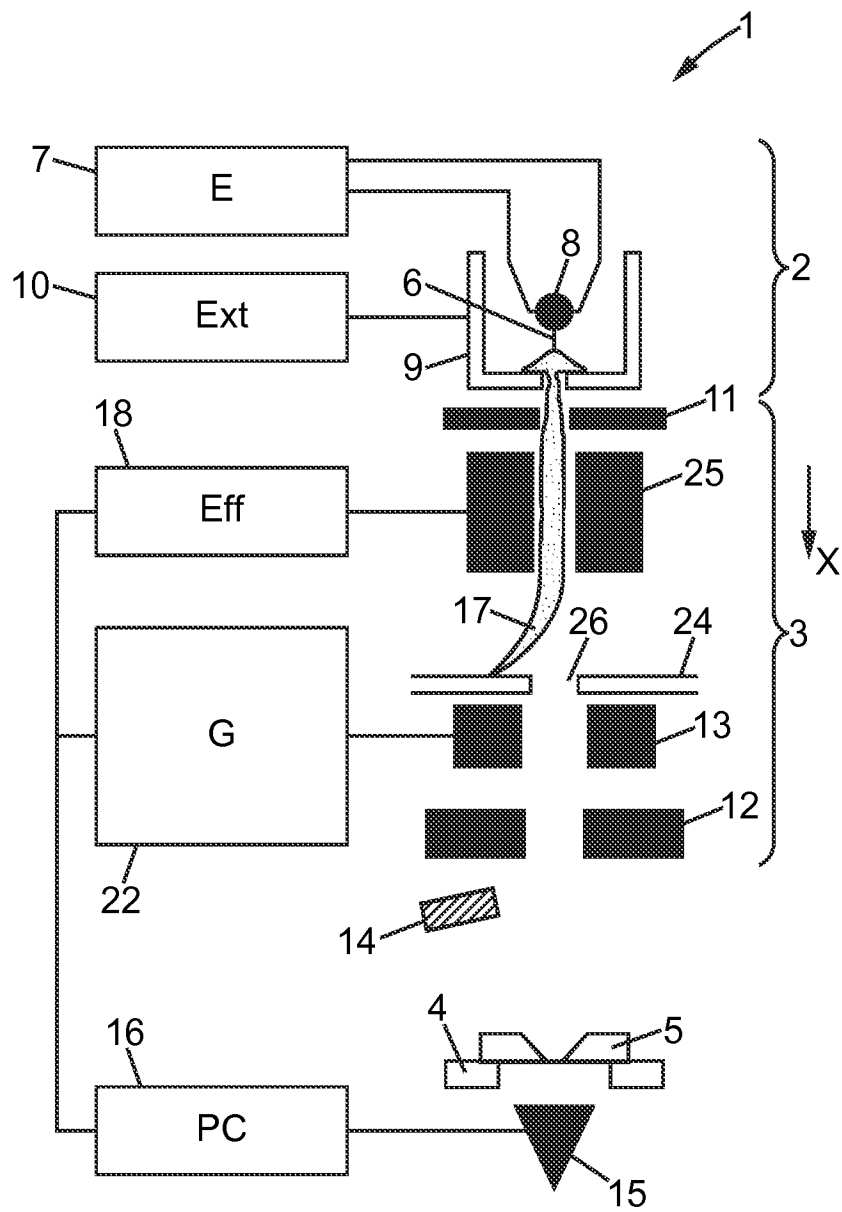


FIG. 6a

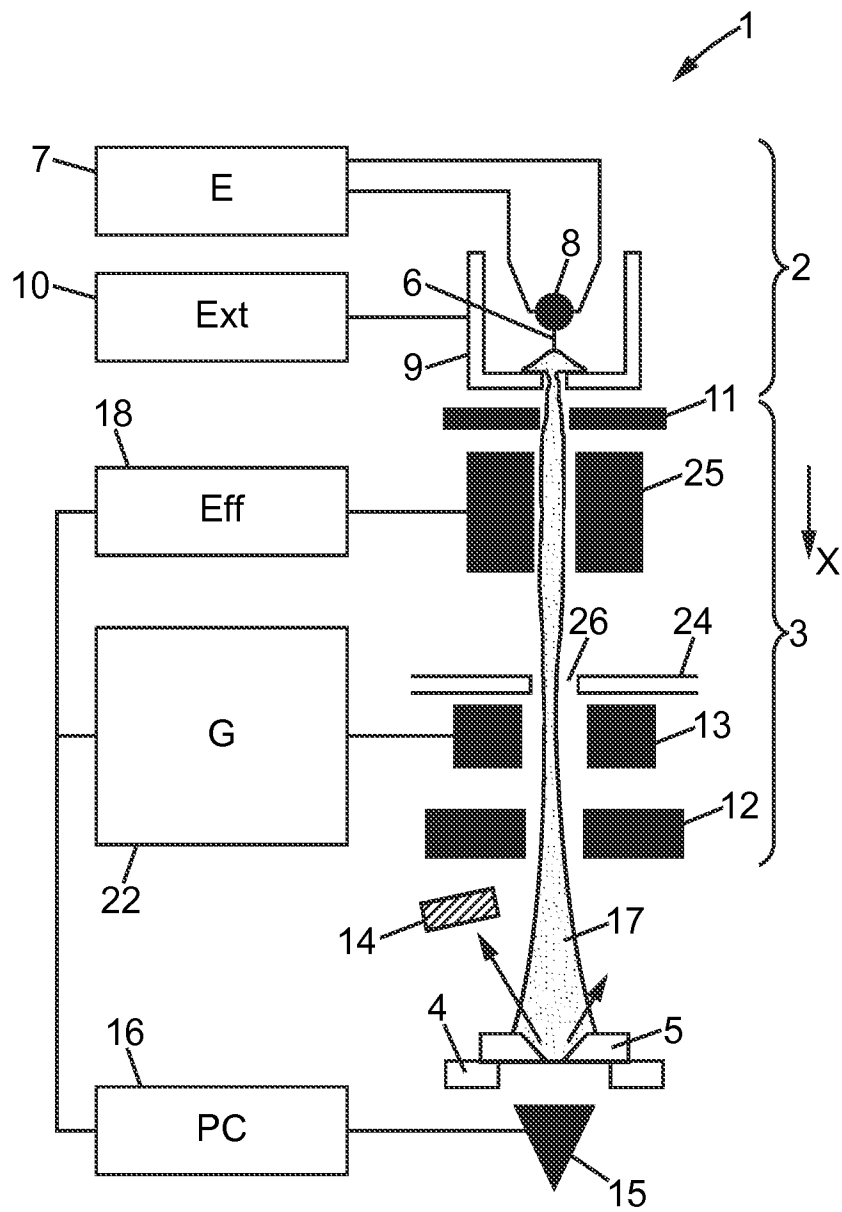


FIG. 6b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D67/00 H01J37/244 H01J37/305
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WARREN J MOBERLYCHAN: "Dual-beam focused ion beam/electron microscopy processing and metrology of redeposition during ion-surface 3D interactions, from micromachining to self-organized nanostructures", JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 21, no. 22, 3 June 2009 (2009-06-03), page 224013, XP020160096, ISSN: 0953-8984 pages 1-10; figures 2,3; table 1 ----- -/-	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 2013

Date of mailing of the international search report

06/11/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Krauss, Jan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/051752

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JIALI LI ET AL: "Ion-beam sculpting at nanometre length scales", NATURE: INTERNATIONAL WEEKLY JOURNAL OF SCIENCE (AND SUPPLEMENTARY INFORMATION), NATURE PUBLISHING GROUP, UNITED KINGDOM, vol. 412, no. 6843, 12 July 2001 (2001-07-12), pages 166-169, XP007911230, ISSN: 0028-0836, DOI: 10.1038/35084037 page 167, right-hand column page 169, left-hand column -----	1-20
A	ERLEBACHER J ET AL: "Spontaneous pattern formation on ion bombarded Si(001)", PHYSICAL REVIEW LETTERS, AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, US, vol. 82, no. 11, 15 March 1999 (1999-03-15), pages 2330-2333, XP002254893, ISSN: 0031-9007, DOI: 10.1103/PHYSREVLETT.82.2330 -----	1-20
A	FERTIG N ET AL: "Microstructured glass chip for ion-channel electrophysiology", PHYSICAL REVIEW E. STATISTICAL PHYSICS, PLASMAS, FLUIDS, AND RELATED INTERDISCIPLINARY TOPICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, NY, US, vol. 64, no. 4 I, 1 October 2001 (2001-10-01), pages 409011-409014, XP002381286, ISSN: 1063-651X -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051752

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01D67/00 H01J37/244 H01J37/305 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WARREN J MOBERLYCHAN: "Dual-beam focused ion beam/electron microscopy processing and metrology of redeposition during ion-surface 3D interactions, from micromachining to self-organized picostructures", JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL, GB, vol. 21, no. 22, 3 juin 2009 (2009-06-03), page 224013, XP020160096, ISSN: 0953-8984 pages 1-10; figures 2,3; tableau 1 ----- -/-	1-20
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
29 octobre 2013	06/11/2013	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Krauss, Jan

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JIALI LI ET AL: "Ion-beam sculpting at nanometre length scales", NATURE: INTERNATIONAL WEEKLY JOURNAL OF SCIENCE (AND SUPPLEMENTARY INFORMATION), NATURE PUBLISHING GROUP, UNITED KINGDOM, vol. 412, no. 6843, 12 juillet 2001 (2001-07-12), pages 166-169, XP007911230, ISSN: 0028-0836, DOI: 10.1038/35084037 page 167, colonne de droite page 169, colonne de gauche -----	1-20
A	ERLEBACHER J ET AL: "Spontaneous pattern formation on ion bombarded Si(001)", PHYSICAL REVIEW LETTERS, AMERICAN PHYSICAL SOCIETY, US, vol. 82, no. 11, 15 mars 1999 (1999-03-15), pages 2330-2333, XP002254893, ISSN: 0031-9007, DOI: 10.1103/PHYSREVLETT.82.2330 -----	1-20
A	FERTIG N ET AL: "Microstructured glass chip for ion-channel electrophysiology", PHYSICAL REVIEW E. STATISTICAL PHYSICS, PLASMAS, FLUIDS, AND RELATED INTERDISCIPLINARY TOPICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, NY, US, vol. 64, no. 4 I, 1 octobre 2001 (2001-10-01), pages 409011-409014, XP002381286, ISSN: 1063-651X -----	1