



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

Par Mélanie, DEVYNCK

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Electronique

TRANSISTORS ORGANIQUES A EFFET DE CHAMP

Etude des interfaces et amélioration des performances

Directeur de recherche : M. Lionel HIRSCH

Soutenue le : 11 septembre 2012

Devant la commission d'examen formée de :

M. HIRSCH, Lionel

M. TARDY, Pascal

M. HOROWITZ, Gilles

M. LMIMOUNI, Kamal

M. SIMONETTI, Olivier

Mme DUFOUR, Isabelle

Directeur de recherche CNRS

Maitre de conférences

Directeur de recherche CNRS

Maitre de conférences

Maitre de conférences

Professeur d'Université

IMS-Université Bordeaux 1

IMS-Université Bordeaux 1

Ecole Polytechnique

IEMN-Université de Lille

LRN-Université de Reims

IMS-Université Bordeaux 1

Directeur de thèse

Codirecteur de thèse

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Président

Résumé

Ce travail porte sur l'étude des interfaces semi-conducteur/diélectrique et semi-conducteur/électrode dans les transistors organiques à effet de champ (OFETs). En effet, le transport et l'injection des charges se trouvent affectés par la qualité de ces interfaces. L'objectif est donc la compréhension de l'influence des caractéristiques morphologiques (rugosité, énergie de surface) et électroniques (travail de sortie) du diélectrique ou de l'électrode sur les performances des OFETs.

Dans un premier temps, des OFETs sur substrats de silicium à base de pentacène ont été fabriqués et les interfaces traitées à l'aide de monocouches auto-assemblées (SAMs). Le greffage des SAMs tels que l'OTS8 ou l'OTS, en neutralisant les groupes hydroxyles et en présentant une surface apolaire, conduit à une réduction de la densité de pièges en surface. De plus, les pièges présents dans la couche active et dus aux joints de grains sont moins nombreux grâce à une croissance 2D en larges grains du pentacène sur OTS. Ces modifications de l'interface sont mises en évidence par une réduction de la tension de seuil, de la pente sous le seuil ainsi que de l'hystérésis. Le transport ainsi favorisé des charges permet une amélioration de la mobilité jusqu'à $0,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Nous nous sommes également intéressés à l'interface semi-conducteur/électrode et à sa modification par des SAMs fluorés tels que le PFBT, le PFHT et le PFDT. L'influence des SAMs est présente tant au niveau morphologique, en améliorant la continuité de croissance du pentacène à la jonction diélectrique/électrode qu'au niveau électronique en augmentant le travail de sortie de l'électrode. La réduction de la résistance de contact R_C souligne clairement ces modifications et conduit à des mobilités maximales de $0,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Par la suite, nous avons choisi de modifier ces deux interfaces dans un même dispositif, ce qui nous a permis d'atteindre des mobilités moyennes élevées de $1,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

La dernière partie de ces travaux a été dédiée à la fabrication d'OFETs basse tension à base de pentacène ou de C_{60} sur substrats de verre. Le caractère basse tension de ces dispositifs est rempli grâce à l'utilisation d'un diélectrique composé de deux couches : un diélectrique à forte constante diélectrique, l'oxyde d'aluminium, et une fine couche d'un diélectrique à faible constante diélectrique comme les SAMs (C8-PA ou C18-PA) ou les polymères (PMMA ou PVT). Cette combinaison permet d'atteindre des mobilités

($\mu = 0,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) encourageantes pour des OFETs de type n ainsi que de faibles hystérésis ($< 0,1 \text{ V}$) dans le cas d'OFETs de type p.

Mots-clés : Transistors organiques à effet de champ, interfaces, monocouches autoassemblées, microscopie AFM, spectroscopie UPS

Organic field effect transistors: Interfaces characterization and performances improvement

Abstract

The charge transport and injection are strongly dependant of the semi-conductor/dielectric and semi-conductor/electrode interfaces quality. Therefore, this study focuses on these interfaces in organic field effect transistors (OFETs). The goal is the understanding of the relation between the dielectric (roughness, surface energy) or electrode (work function) characteristics and the OFETs performances.

First, we investigate the influence of the interfaces modification by SAMs (Self Assembled Monolayers) in pentacene based OFETs on silicon substrates. Due to the SAMs grafting such as OTS8 or OTS, the hydroxyls groups are neutralized and the dielectric shows an apolar surface leading to the reduction of the charge traps density. Moreover, a 2D pentacene growth with large grains on OTS surface contributes to the decrease of the charge traps density in the bulk. The threshold voltage, subthreshold swing and hysteresis decreases give rise to these modifications. The improvement of the charge transport allows us to reach mobility up to $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Then, we investigate the electrode surface treatment by fluorinated SAMs such as PFBT, PFHT or PFDT. The better pentacene layer continuity and the increased electrode work function emphasize the morphologic and electronic influences of the SAMs. These modifications lead to the contact resistance reducing and in consequence to an enhanced mobility up to $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Finally, devices with a combination of the interfaces treatment present high mean mobility of $1.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

On the final part of this study, we concentrate on low voltage C_{60} or pentacene based OFETs on glass substrates. Using a dielectric composed of a high-k dielectric as AlO_x and a thin layer of a low-k dielectric such as phosphonic SAMs (C8-PA or C18-PA) or polymers (PMMA or PVT) allow us to achieve this low voltage condition. The mobility obtained with n-type OFETs ($\mu = 0.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) and the small hysteresis ($<0.1 \text{ V}$) in p-type OFETs are promising.

Keywords: Organic field effect transistors, self assembled monolayers, interface, AFM microscopy, UPS spectroscopy

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du laboratoire de l'Intégration du matériau au Système dans l'équipe d'électronique organique ELORGA dirigée par Mr Lionel Hirsch.

Je remercie tous les membres du jury, particulièrement Mr Gilles Horowitz et Mr Kamal Lmimouni qui ont bien voulu être les rapporteurs de ce travail ainsi que Mr Olivier Simonetti qui a accepté de remplir le rôle d'examineur. Je tiens également à remercier Mme Isabelle Dufour d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je les remercie tous pour leurs remarques pertinentes.

Je tiens à remercier Mr Lionel Hirsch, directeur de cette thèse, pour m'avoir encadrée et orientée durant ces trois années ainsi que pour ses compétences et sa disponibilité malgré ses nombreuses responsabilités. Je remercie également Mr Pascal Tardy, co-directeur de cette thèse, pour son encadrement et ses compétences mais aussi pour le temps passé à lecture du manuscrit. Malgré des périodes difficiles, ils ont toujours su être encourageants et je les en remercie.

Je remercie également Guillaume Wantz et Laurence Vignau, chercheurs au sein de l'équipe non-seulement pour leurs remarques pertinentes lors des répétitions de soutenance mais également pour leur chaleur tout au long de la thèse.

Je remercie également Yohann Nicolas, chercheur au laboratoire ISM de Bordeaux, avec qui j'ai travaillé, pour son aide en tant que chimiste mais aussi pour sa bonne humeur. Ce fut un plaisir de travailler avec lui.

Je remercie également d'autres membres du laboratoire ISM. Tout d'abord, Dario Bassani avec qui j'ai travaillé dans le cadre du projet HI-LIGHT. Je remercie Luc Vellutini, spécialiste des monocouches auto-assemblées, pour ses remarques et aides précieuses sur les techniques d'analyse des monocouches. Je remercie également Laurent Thomas, technicien, pour m'avoir aidée dans mes premiers greffages de monocouches et Gwenaëlle Le Bourdon, ingénieur, pour m'avoir permis de réaliser de la spectroscopie Raman.

Les analyses de surface par la microscopie AFM et par les spectroscopies XPS et UPS n'auraient pas été possibles sans l'aide de Christine Labrugère, ingénieur au laboratoire ICMCB. Je la remercie de m'avoir initiée et qualifiée pour ces techniques.

Je remercie également Cédric Ayéla et Corinne Dejous de m'avoir permis d'accéder au microscope AFM de la salle blanche de notre laboratoire.

La thèse est parsemée de bons et de mauvais moments où les résultats sont décevants. Pour cela, la bonne ambiance au sein de l'équipe est essentielle. Je tiens donc à remercier les membres de l'équipe, particulièrement l'équipe de « BG » du bureau, Lionel, Guillaume, Fred et Léo pour leur bonne humeur permanente, pour les entraînements à la piscine. Je remercie également Sylvain, arrivé au cours de ma thèse, pour les pauses thé du matin ou de l'après midi très appréciées. Je remercie également Mamatimin, post doc arrivé au début de ma troisième année de thèse, pour son aide précieuse sur la fabrication de transistors sur verre. Je n'oublie pas non plus tous les autres membres, Dargie, Mafoudh, Sokha et Elodie qui ont rendu le travail agréable.

Je tiens à remercier vivement mes amis, Pauline, Thomas, Nico, Mathilde, Marine, Flo, Amélie, Adrien, Marc, Sophie, Laure, Guillaume, Lily pour les moments de détente autour d'un Time's up qui m'ont permis de décompresser. Je remercie particulièrement Pauline pour son écoute et pour les ballades à pied. Je remercie également les 3C et la dernière arrivée Stardust, que certains connaissent... , pour leur bonne humeur constante.

Je pense également mes parents, mes frères et leur famille ainsi que ma belle famille que je remercie du fond du cœur pour leur présence et les bons moments.

Enfin, je pense fort à Renaud, la personne la plus proche, pour son écoute, ses encouragements, sa patience tout simplement Merci !

Table des matières

Introduction	1
<u>CHAPITRE 1 LES SEMI CONDUCTEURS ORGANIQUES</u>	5
1.1 SEMI CONDUCTEURS ORGANIQUES	5
1.1.1 TYPES DE SEMI CONDUCTEURS ORGANIQUES	5
1.1.2 CARACTERE SEMI CONDUCTEUR DES MATERIAUX ORGANIQUES	6
1.1.3 STRUCTURE ELECTRONIQUE DES SEMI CONDUCTEURS ORGANIQUES	8
1.2 CONDUCTION DANS LES SEMI CONDUCTEURS ORGANIQUES	11
1.2.1 ORIGINE DES PORTEURS DE CHARGES	11
1.2.2 LES TYPES DE CONDUCTION	12
1.2.3 TRANSPORT DES CHARGES	12
1.3 CONCLUSION	17
<u>CHAPITRE 2 MODE DE FONCTIONNEMENT DES TRANSISTORS ORGANIQUES A EFFET DE CHAMP</u>	19
2.1 GENERALITES SUR LES OFETS	19
2.1.1 STRUCTURE TYPE ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	19
2.1.2 GEOMETRIES	20
2.1.3 METHODES DE DEPOT DE LA COUCHE ACTIVE	23
2.2 MODE DE FONCTIONNEMENT	26
2.2.1 CARACTERISATIONS ELECTRIQUES ET REGIME DE FONCTIONNEMENT	26
2.2.2 PARAMETRES ISSUS DE LA CARACTERISATION	28
2.2.2.1 Mobilité FET	28
2.2.2.2 Tension seuil	30
2.2.2.3 Rapport I_{on}/I_{off}	31
2.2.2.4 Pente sous le seuil	31
2.2.2.5 Hystéresis	31
2.3 IMPORTANCE DES INTERFACES	33
2.3.1 INTERFACE SEMI CONDUCTEUR/DIELECTRIQUE	33
2.3.1.1 Influence des conditions de dépôt	34
2.3.1.2 Influence du diélectrique	35
2.3.1.2.1 Rugosités	35
2.3.1.2.2 Permittivité diélectrique	36
2.3.1.2.3 Energie de surface	38

2.3.2 INTERFACE SEMI CONDUCTEUR/ELECTRODE	40
2.3.2.1 Influence des énergies de surface sur la morphologie	41
2.3.2.2 Influence des niveaux d'énergie	42
2.3.2.3 Mesure de la résistance de contact.....	44
2.4 ENJEUX ET OBJECTIFS DE L'ETUDE.....	45
<u>CHAPITRE 3 REALISATION TECHNOLOGIQUE</u>	47
3.1 STRUCTURE DES OFETS	47
3.1.1 SUBSTRATS SILICIUM.....	47
3.1.2 SUBSTRATS VERRE.....	48
3.2 LE SEMI CONDUCTEUR ORGANIQUE.....	49
3.2.1 MOLECULES UTILISEES.....	49
3.2.2 METHODE DE DEPOT	50
3.3 CONTACTS S/D	51
3.3.1 CHOIX ET DEPOT DU METAL D'ELECTRODES DRAIN ET SOURCE.....	51
3.3.2 TRAITEMENT DE SURFACE DES ELECTRODES	52
3.3.2.1 Etat de l'art de la fonctionnalisation des électrodes	53
3.3.2.1.1 Influence sur l'énergie de surface	53
3.3.2.1.2 Travail de sortie de l'électrode.....	54
3.3.2.2 Processus de greffage	57
3.3.2.3 Molécules utilisées.....	57
3.4 DIELECTRIQUE DE GRILLE	59
3.4.1 CROISSANCE Al_2O_3	59
3.4.1.1 Méthode de l'anodisation	59
3.4.1.2 Méthode de mesure d'épaisseur par RBS.....	60
3.4.2 MODIFICATION DU DIELECTRIQUE PAR DES SAMS	64
3.4.2.1 Etat de l'art sur la modification du diélectrique	65
3.4.2.1.1 Influence sur les rugosités.....	65
3.4.2.1.2 Influence sur la capacité.....	66
3.4.2.1.3 Influence sur l'énergie de surface	67
3.4.2.2 Processus de greffage	68
3.4.2.3 Influence des conditions de dépôt.....	76
3.4.2.3.1 Influence du solvant	77
3.4.2.3.2 Influence de l'humidité	78
3.4.2.3.3 Influence de la température.....	79
3.4.2.4 Molécules utilisées et protocole de dépôt.....	81

3.4.2.4.1 Dépôt sur silicium	81
3.4.2.4.2 Dépôt sur oxyde d'aluminium.....	84
3.4.3 MODIFICATION DU DIELECTRIQUE PAR DES POLYMERES	85
3.4.3.1 Polymères utilisés	85
3.4.3.2 Méthode et protocole de dépôt	86
3.4.4 CALCUL DES CAPACITES SURFACIQUES.....	87
3.5 CARACTERISATIONS ELECTRIQUES	89
3.6 CONCLUSION DU CHAPITRE.....	92

CHAPITRE 4 TRANSISTORS ORGANIQUES A BASE DE PENTACENE SUR SUBSTRATS

SI	93
-----------	-----------

4.1 MODIFICATION DU DIELECTRIQUE	94
4.1.1 FONCTIONNALISATION DU DIELECTRIQUE PAR SAMs OTS8 ET OTS	94
4.1.1.1 Problème lié au greffage.....	95
4.1.1.2 Analyse de la couche de SAM.....	96
4.1.1.2.1 Rugosité	96
4.1.1.2.2 Energie de surface	98
4.1.1.2.3 Spectroscopie IR	100
4.1.1.3 Effet du diélectrique sur la croissance du pentacène	102
4.1.2 CARACTERISATIONS ELECTRIQUES	104
4.1.3 DISCUSSION SUR L'INFLUENCE DE LA MODIFICATION DE LA SURFACE DU DIELECTRIQUE SUR LES CARACTERISTIQUES DES OFETS.....	107
4.1.4 ETUDE DE LA STABILITE DE LA SOLUTION OTS	108
4.1.4.1 Evolution des performances	109
4.1.4.2 Analyse de la couche OTS.....	111
4.1.4.2.1 Angle de contact et rugosité.....	111
4.1.4.2.2 Spectroscopie Raman	113
4.1.5 CONCLUSION SUR LE TRAITEMENT DE SURFACE DU DIELECTRIQUE	115
4.2 TRAITEMENT DES ELECTRODES	116
4.2.1 ANALYSE DE LA SURFACE DES ELECTRODES.....	117
4.2.1.1 Energie de surface et croissance du pentacène	117
4.2.1.2 UPS.....	120
4.2.2 CARACTERISATIONS ELECTRIQUES	121
4.2.2.1 Performances	122
4.2.2.2 La résistance de contact R_c	124
4.2.2.3 Mobilité sans l'influence de R_c	125

4.2.3 DISCUSSION SUR L'INFLUENCE DU TRAITEMENT DES ELECTRODES SUR LES CARACTERISTIQUES OFETS	126
4.2.4 ETUDE DE LA STABILITE DE LA SOLUTION PFBT	127
4.3 EFFETS CUMULATIFS DU TRAITEMENT DES INTERFACES OSC/DIELECTRIQUE ET OSC/ELECTRODE	130
<u>CHAPITRE 5 TRANSISTORS ORGANIQUES SUR SUBSTRATS DE VERRE</u>	133
5.1 CARACTERISATIONS ELECTRIQUES	134
5.1.1 TRANSISTORS A BASE DE PENTACENE	134
5.1.2 TRANSISTORS A BASE DE C ₆₀	140
5.2 ETUDE DU DIELECTRIQUE.....	144
5.2.1 RUGOSITE	144
5.2.2 ENERGIES DE SURFACE	145
5.3 CROISSANCE DU SEMI CONDUCTEUR	145
5.3.1 CROISSANCE DU PENTACENE	146
5.3.2 CROISSANCE DU C ₆₀	148
5.4 DISCUSSION SUR L'INFLUENCE DU DIELECTRIQUE SUR LES PERFORMANCES	149
5.4.1 TRANSISTORS A BASE DE PENTACENE	149
5.4.2 TRANSISTORS A BASE DE C ₆₀	150
5.5 CONCLUSION	152
Conclusion.....	153
Annexe 1 Photolithographie.....	159
Annexe 2 Spectroscopie UPS.....	161
Annexe 3 Microscopie AFM.....	169
Annexe 4 Energie de surface.....	171
Communications scientifiques.....	175
Bibliographie	177

Introduction

La découverte en 1977 par Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa de la propriété de conduction d'un film de polyacétylène¹ a ouvert un nouveau domaine en microélectronique, l'électronique organique. Les capacités de conduction des matériaux organiques n'ont cependant été réellement exploitées que dans les années 1990 pour offrir la possibilité de fabriquer des composants plastiques bas coût. Le champ d'application est vaste : cellules photovoltaïques organiques OPVs, diodes électroluminescentes OLEDs et transistors OFETs. De part la faible conductivité des matériaux organiques, les OFETs ne peuvent rivaliser avec les transistors inorganiques à base de semi conducteurs monocristallins. Néanmoins, leur intégration dans de nombreux dispositifs tels que les étiquettes RFID, les commandes d'adressage des écrans OLEDs, les détecteurs optique et chimique est possible et fait l'objet de nombreuses études en vue de l'amélioration des performances. L'ensemble de ces applications nécessite que ces composants soient suffisamment performants (mobilité, vitesse de commutation), fonctionnent à basses tensions et présentent une stabilité et une durée de vie acceptable tout en remplissant la contrainte économique de bas coût.

Les efforts portés sur la compréhension des phénomènes responsables des faibles performances des OFETs ont mis en évidence l'importance de la qualité des interfaces. D'une part, à l'interface semi conducteur/diélectrique de grille, le transport des charges repose sur la structure des molécules du semi conducteur organique directement liée aux caractéristiques (rugosité, énergie de surface) du diélectrique. D'autre part, un intérêt particulier doit être porté à l'interface semi conducteur/électrode pour réduire la barrière d'injection ou d'extraction des charges présentes. L'amélioration de ces interfaces a donc suscité de nombreuses recherches afin de favoriser le transport et l'injection ou l'extraction des charges.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse. Elle constitue les premières recherches autour des transistors organiques de l'équipe ELORGA du laboratoire IMS. L'amélioration des interfaces repose sur l'utilisation de SAMs (Monocouches AutoAssemblées) ou de polymères. L'étude s'intéressera à l'influence de ces modifications sur les propriétés du

¹ C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, Y.W. Park, and H. Shirakawa, *American Chemical Society* **100**, 1013–1015 (1978).

diélectrique ou de l'électrode et leur impact, dans un premier temps, sur la croissance du semi conducteur et dans un second temps sur les performances électriques.

Ce rapport est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre est consacré à quelques notions de base sur les semi conducteurs organiques, notamment leur structure, le transport des charges et les principaux modèles associés.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons les modes de fonctionnement des OFETs ainsi que les paramètres exploités. Les enjeux inhérents aux interfaces semi conducteur/diélectrique et semi conducteur/électrode y seront également détaillés.

Les moyens mis en œuvre pour l'élaboration de nos dispositifs seront décrits dans le troisième chapitre. La fonctionnalisation du diélectrique et de l'électrode sera traitée en expliquant les raisons du choix des molécules et leur mode de greffage. Enfin, un état de l'art non exhaustif de leur influence sur les propriétés des interfaces ainsi que sur les performances des OFETs sera dressé.

Le quatrième chapitre présentera, dans un premier temps, les résultats obtenus sur les transistors à base de pentacène sur substrats silicium avec différents diélectriques de grille. Nous étudierons les effets des SAMs sur les caractéristiques du diélectrique et leur répercussion sur la croissance du pentacène et sur les performances des OFETs. Au cours de cette étude, nous mettrons en évidence un paramètre essentiel, à savoir l'âge de la solution d'OTS, dans l'obtention de couches de SAMs présentant des propriétés (rugosité, énergie de surface) favorisant un transport des charges optimal. L'interface semi conducteur/électrode sera ensuite étudiée au niveau morphologique (croissance du pentacène) et au niveau électronique (travail de sortie de l'électrode) afin de relier les modifications entraînées par les SAMs et les performances électriques obtenues. Enfin, les deux interfaces seront modifiées dans un même dispositif afin de contribuer à un transport et une injection des charges efficaces.

Le cinquième chapitre s'intéressera à des transistors basse tension réalisés sur substrats de verre. Les impacts de la modification du diélectrique par des SAMs ou des

polymères sur la croissance de deux types de semi conducteurs : le pentacène et le C₆₀ et sur les performances des OFETS seront exposées.

Chapitre 1 Les semi conducteurs organiques

Dans ce chapitre, nous aborderons dans un premier temps les spécificités des semi conducteurs organiques. L'origine des porteurs de charges ainsi que leur type seront traités avant de présenter les principaux modèles de transport de charges.

1.1 Semi conducteurs organiques

1.1.1 Types de semi conducteurs organiques

Lorsque l'on parle de semi conducteur organique (SCO), deux types de matériaux viennent à l'esprit : les petites molécules et les polymères. Tous deux sont des systèmes pi-conjugués, c'est-à-dire présentant une alternance de simples et de doubles liaisons. Cette alternance est à l'origine du caractère semi conducteur que nous détaillerons plus loin. La différence entre ces deux catégories de semi conducteurs provient essentiellement de la taille de la molécule.

Un polymère est une macromolécule dont la structure se répète régulièrement en de longues chaînes constituées d'entités élémentaires : les monomères. Les petites molécules regroupent des oligomères qui ne sont constitués que de un ou quelques monomères. Leur fonctionnement est identique mais les méthodes de synthèse diffèrent.

Les petites molécules, de part leur faible masse moléculaire (< 1000 g/mol), sont généralement déposées par évaporation sous vide. Le contrôle des conditions de dépôt, telles que la température du substrat et la vitesse d'évaporation, permet d'obtenir des films minces relativement ordonnés facilitant le transfert inter-moléculaire des charges. Ces aspects seront détaillés dans la section 2.3.1.1. Néanmoins, il est quelquefois également possible de déposer ces petites molécules par voie soluble par le biais d'un précurseur comme c'est le cas pour le pentacène¹.

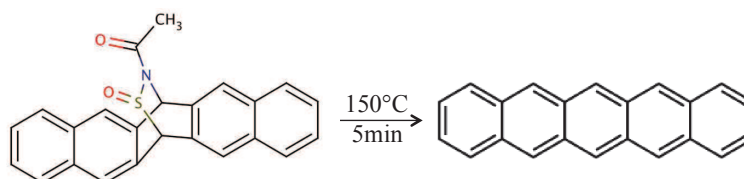


Figure 1-1 : Le précurseur est déposé en voie soluble. Une polymérisation photo-induite permet la découpe de motifs, les zones exposées devenant non solubles. Un traitement thermique permet la conversion du précurseur en pentacène (d'après Afzali et coll. 2003¹)

Les polymères ont une masse molaire trop élevée pour être déposés par évaporation thermique sous vide. Leur mise en œuvre s'opère par des techniques de dépôt en voie humide car ils sont pour la plupart solubles. On retrouve les techniques suivantes : le dépôt à la tournette², l'impression jet d'encre³, la sérigraphie⁴, la flexographie⁵, l'impression offset⁶. La simplicité de ces techniques de fabrication confère aux polymères un intérêt croissant. En revanche, la structure des films obtenus est faiblement organisée limitant le transport des charges. Ainsi, les mobilités des charges sont de l'ordre de 0,1 à quelques $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les petites molécules alors qu'elles ne dépassent pas $10^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas de polymères⁷.

1.1.2 Caractère semi conducteur des matériaux organiques

Le principal constituant des SCO est l'atome de carbone, c'est la nature des liaisons entre les atomes de carbone qui leur confère ce caractère semi conducteur. Le carbone possède 4 électrons de valence. La configuration électronique de la couche externe de l'atome de carbone ($2s^2 2p^2$) avec 2 électrons non appariés dans les orbitales atomiques $2p^2$, la troisième orbitale $2p$ étant non occupée, est très instable. Ainsi à l'état excité un électron de la couche externe va passer de l'orbitale $2s$ à l'orbitale $2p$. Lors de la création de liaisons covalentes avec d'autres atomes, la fusion des orbitales atomiques (OA) $2s$ avec les OA $2p$ conduit à la formation d'orbitales hybrides et parmi elles l'hybridation sp^2 (Figure 1-2). Ce type d'hybridation est obtenu par la combinaison de l'OA $2s$ avec les OA $2p_x$ et $2p_y$ qui deviennent 3 orbitales hybrides sp^2 formant une géométrie trigonale coplanaire de 120° . C'est

ce type d'hybridation qui conduit à la formation de *liaisons* σ entre atomes de carbone assurant la cohésion du squelette carboné de la molécule.

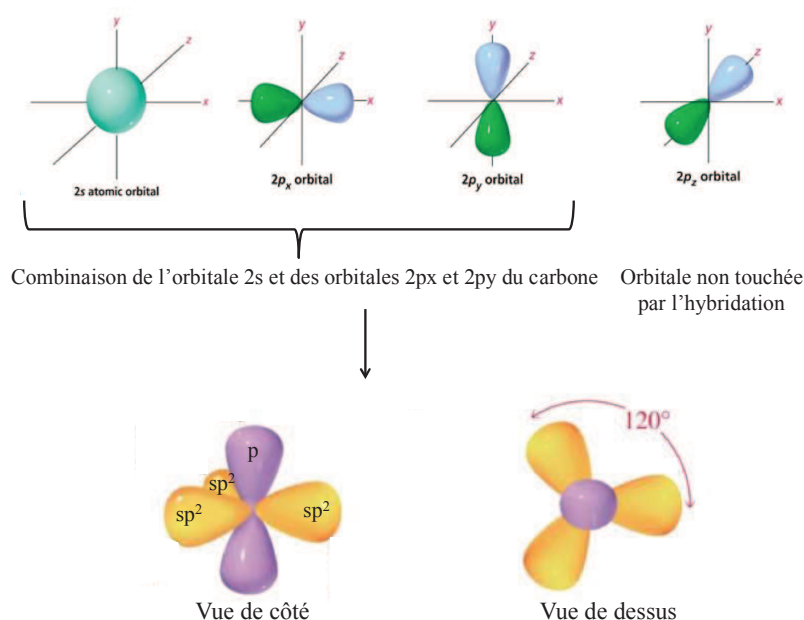


Figure 1-2 : Représentation de l'hybridation sp^2 de l'atome de carbone (d'après H. Ben Romdhane ⁸)

Après formation de la double liaison, l'atome de carbone est donc entouré de trois orbitales hybrides sp^2 et d'une orbitale $2p_z$ orientée perpendiculairement au plan formé par les orbitales sp^2 (Figure 1-2). Le recouvrement latéral des orbitales $2p_z$ de chaque atome de carbone contenant chacune un électron non apparié donne lieu à la formation d'une *liaison* π (Figure 1-3).

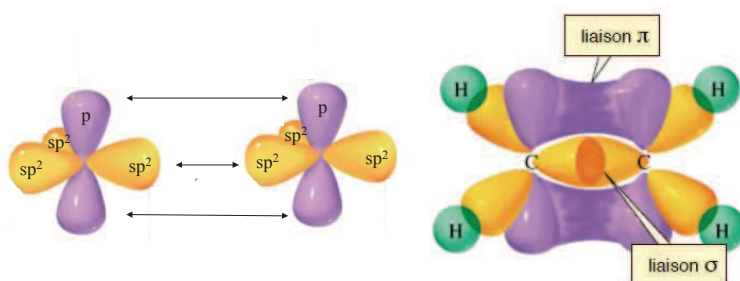


Figure 1-3 : Origine de la double liaison du carbone et hybridation des orbitales moléculaires en trois orbitales hybrides sp^2 (d'après V. Fritsch ⁹)

Compte tenu du fort recouvrement axial, les énergies de transition des orbitales σ et σ^* (liantes et anti-liantes) sont très importantes par rapport à celle des orbitales π et π^* pour lesquelles le recouvrement latéral est moins efficace. Par conséquent, dans les matériaux où ces liaisons sont prépondérantes, les électrons ne peuvent guère se déplacer et participer à la conduction. En revanche, si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale p_z , comme c'est le cas dans le pentacène (Figure 1-4), un système d'orbitales π se crée le long de la chaîne et les électrons peuvent se déplacer le long de la chaîne.

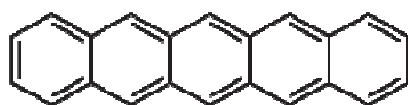


Figure 1-4 : Structure moléculaire du pentacène.

1.1.3 Structure électronique des semi conducteurs organiques

Lorsque deux OA se regroupent pour former une orbitale moléculaire (OM), celle-ci peut avoir des niveaux d'énergie distincts. L'orbitale π liante étant la plus stable, elle est caractérisée par une forte énergie d'extraction des électrons, appelée potentiel d'ionisation. Cette OM correspond au niveau HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée ou « highest occupied molecular orbital »). Le gain en énergie lorsqu'une molécule neutre absorbe un électron dans l'orbitale π^* anti-liante est appelé affinité électronique. Cette OM correspond au niveau LUMO (orbitale moléculaire la plus basse inoccupée ou « lowest unoccupied molecular orbital »). Pour amener un électron de la HOMO vers la LUMO, il est nécessaire d'apporter une énergie supérieure au gap correspondant à la différence d'énergie entre ces deux niveaux. A température ambiante, l'énergie thermique est beaucoup trop faible pour peupler le niveau LUMO d'électrons du fait d'un gap important (1-4eV). La très faible densité de porteurs de charges intrinsèques confère à ces matériaux un caractère isolant en l'absence d'excitation lumineuse ou de polarisation. Comme tous les semiconducteurs, les SCO sont caractérisés par une affinité électronique χ et un potentiel d'ionisation IP correspondant à la différence entre le niveau du vide et les niveaux LUMO ou HOMO respectivement (Figure 1-5). Par ailleurs, on constate, tant dans le cas des petites molécules

que dans le cas des polymères conjugués, que la structure électronique dépend fortement de la longueur de conjugaison. En effet, l'ajout d'atomes ou de monomères conduit à une augmentation du nombre d'orbitales moléculaires π ainsi qu'à une diminution de la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO due au fort recouvrement orbitalaire. Les niveaux d'énergie au sein de la bande HOMO et LUMO sont discrets mais d'autant plus proches que le nombre de motifs est élevé (Figure 1-6). Tout se passe comme si les porteurs appartenaient à une bande d'énergie et non à une seule orbitale moléculaire. Le système peut alors être décrit, par analogie aux semi conducteurs inorganiques (SCI), par deux bandes énergétiques séparées par un gap énergétique : la bande issue de la HOMO est appelée bande de valence et la bande issue de la LUMO, bande de conduction.

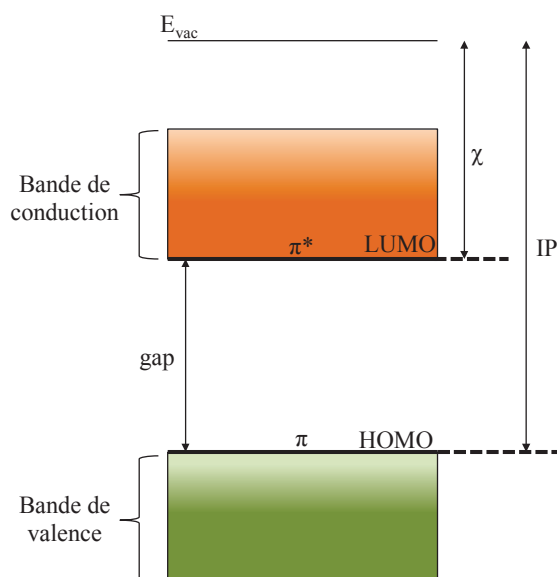


Figure 1-5 : Structure énergétique d'un semi conducteur avec E_{vac} le niveau du vide, χ l'affinité électronique et IP le potentiel d'ionisation (d'après J. Ballet, 2006 ¹⁰)

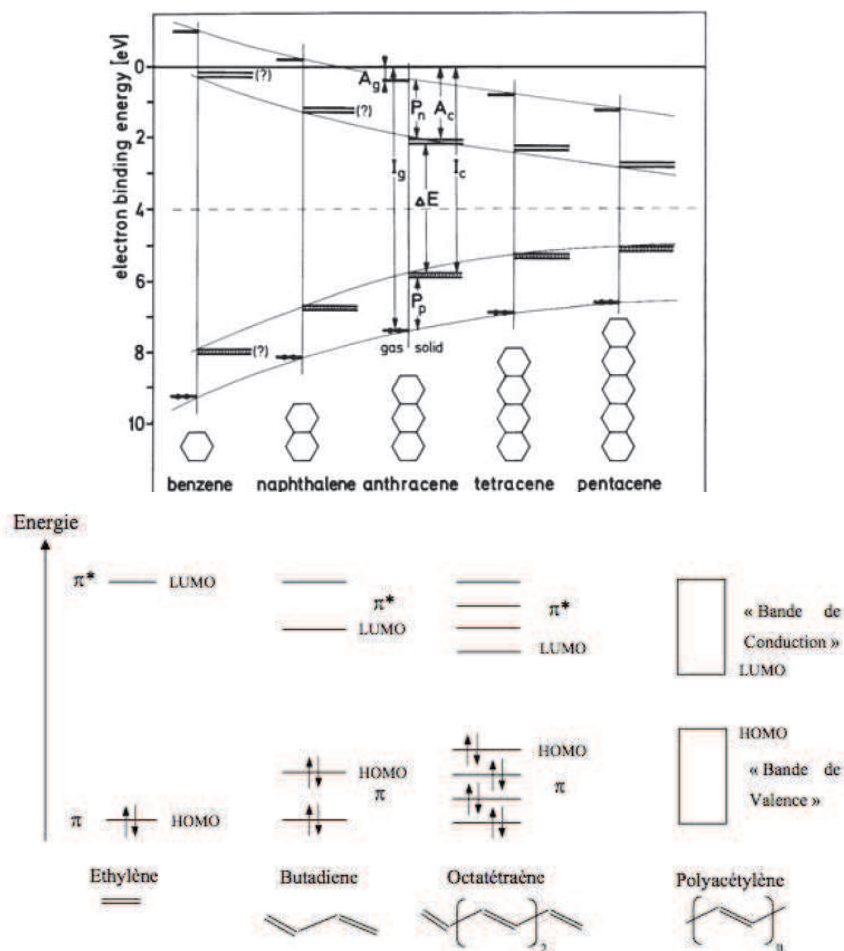


Figure 1-6 : (En haut) Schéma énergétique de la famille des acènes (d'après N. Karl, 1974¹¹). A_g et A_c sont les affinités électroniques de la molécule dans la phase vapeur et dans le solide respectivement, I_g et I_c les énergies d'ionisation, ΔE la largeur de la bande interdite et P_n et P_p sont les énergies de polarisation acquises par les électrons et par les trous respectivement. (En bas) Diagramme des orbitales moléculaires π . Evolution du diagramme des bandes en fonction de la longueur de la chaîne (d'après J. Ballet, 2006¹⁰).

Les réseaux cristallins des semi conducteurs inorganiques tels que le silicium sont caractérisés par des atomes fortement liés et ordonnés sur de grandes distances. Ainsi leurs électrons à la fois très nombreux et très délocalisés se répartissent sur un continuum de niveaux énergétiques équivalent à la bande d'énergie de valence. Les états vides accessibles tout aussi nombreux et délocalisés forment la bande de conduction séparée de la bande de valence par une bande interdite : le gap. L'injection de charges dans ces matériaux très rigides, car constitués d'atomes liés par liaisons covalentes fortes, ne génère pas de déformation structurale pouvant jouer un rôle de piège et les porteurs de charges injectés peuvent se déplacer dans ces bandes d'énergie avec un libre parcours moyen relativement grand. A l'inverse, les molécules composant les SCO sont maintenues entre elles par des interactions

de type Van der Waals beaucoup plus faibles. L'injection d'une charge dans le SCO perturbe l'équilibre des forces de liaison intramoléculaire et se traduit par une déformation de la molécule. La charge associée à cette déformation est équivalente à une quasi-particule, le polaron. Il en résulte une forte localisation des porteurs de charges et un libre parcours moyen de l'ordre de la distance inter-moléculaire. Les états dans les bandes des matériaux organiques sont donc localisés et non délocalisés sur toute la structure comme c'est le cas des SCI. Bien que le recouvrement des orbitales π autorise la libre circulation des charges au sein de la molécule, celle-ci peut être perturbée par des irrégularités d'enchaînements (atome de carbone non conjugué). Ainsi, la longueur effective de conjugaison est inférieure à la longueur réelle de la molécule. De plus, des défauts structuraux tels que des dislocations ou des défauts d'empilement constituent des freins au transport inter-moléculaire.

1.2 Conduction dans les semi conducteurs organiques

La conductivité dans un SCO est assurée par les porteurs de charges de deux types : les trous et les électrons. Comme expliqué précédemment, la libre circulation des électrons dans le recouvrement des orbitales π permet la conduction intramoléculaire mais le transport inter-moléculaire est plus délicat.

1.2.1 Origine des porteurs de charges

La bande interdite des SCO est généralement assez large (1-4 eV) et ils sont considérés comme isolants. Ils deviennent conducteurs grâce à l'introduction de charges par :

➤ injection via un champ électrique. Dans ce cas, le choix du métal est un paramètre important. Afin d'avoir un contact le moins résistif possible avec le SCO et de favoriser l'injection des charges, le niveau de Fermi du métal doit être proche du niveau HOMO pour l'injection de trous ou proche du niveau LUMO pour l'injection d'électrons.

➤ dopage chimique. Les impuretés dopantes ne sont pas introduites par substitution dans le réseau cristallin, comme pour les SCI, mais sont introduites à proximité de la chaîne. Le dopage des SCO se fait par réaction d'oxydation (type p) ou de réduction

(type n). Les impuretés dopantes n'étant pas liées directement à la chaîne, le processus de dopage peut être réversible. On peut donc assister à une instabilité de la conductivité dans le temps due à un dédopage du matériau.

1.2.2 Les types de conduction

En général, un semi conducteur organique conduira préférentiellement un seul type de porteur. Les matériaux favorisant le transport des électrons présentent une forte instabilité à l'humidité et à l'oxygène de part leur faible potentiel d'ionisation. De plus, une étude du groupe de Friend et coll.¹² a montré que la conduction des électrons est fortement affectée par la présence de groupements hydroxyles en surface du diélectrique. En effet, dans le cas de la silice, les groupes SiOH réagissent avec les électrons du SCO pour former des ions SiO⁻. Le transport des électrons apparaît donc plus délicat et les mobilités obtenues sont plus faibles, c'est pourquoi le transport des trous est favorisé dans la majorité des dispositifs.

1.2.3 Transport des charges

Bien que les mécanismes de transport de charges ne soient pas encore complètement compris, diverses études ont permis de dégager les phénomènes participant à la conduction électrique. Il est probable qu'aucun de ces modèles ne décrive totalement les phénomènes mis en jeu et que plusieurs mécanismes aient lieu en même temps. Différents mécanismes ont été mis en évidence selon que le matériau organique est monocristallin, polycristallin ou amorphe.

➤ Transport par bande

Des mesures de mobilités, par la technique de temps de vol (« time-of-flight » measurement), ont mis en évidence une mobilité diminuant avec la température suivant une loi de puissance ($\mu \propto T^{-n}$) au sein de monocristaux organiques. Ainsi, pour le naphthalène, des mobilités de l'ordre de $10^2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été mesurées à des températures de quelques Kelvin¹³ (Figure 1-7). Ce même comportement a été observé pour des monocristaux de

tetracène¹⁴ avec des mobilités de $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce comportement suggère un *transport des charges par bandes* délocalisées comme dans le cas des SCI. En effet, dans les SCI, le transport des charges s'effectue à travers des états délocalisés et est limité par les vibrations du réseau (phonons) qui augmentent avec la température et provoquent la diffusion des porteurs.

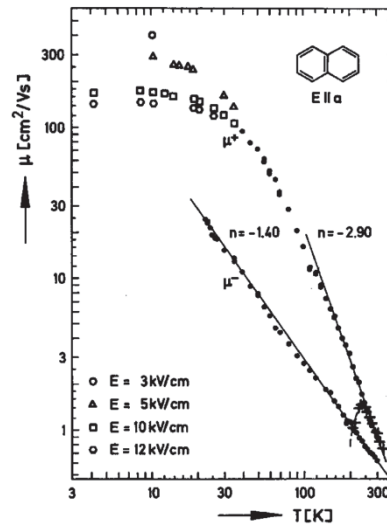


Figure 1-7 : Dépendance de la mobilité des électrons et des trous avec la température dans un monocristal de naphthalène mesurée par la technique de temps de vol. La dépendance de la mobilité suivant une loi de puissance ($\mu \propto T^{-n}$) est représentée par les lignes (d'après W. Warta et N. Karl 1985¹³).

➤ Conduction par saut

Dans les matériaux organiques, la présence de défauts cristallins ou bien une structure non-cristalline par exemple, conduit à une localisation des porteurs de charges au sein de la molécule. La conduction se fait alors par sauts d'un état à un autre et la différence d'énergie entre les états entraîne une émission ou une absorption de phonons lors de transitions intra ou inter-chaines. La plupart des modèles de transport par sauts s'appuient sur le processus à un seul phonon proposé par Miller-Abrahams¹⁵. Le taux de transition Γ_{ij} entre deux états localisés est alors défini comme :

$$\Gamma_{ij} = \Gamma t_{ij}^2 \exp\left(-\frac{\Delta_{ij}}{k_B T}\right) \quad [1]$$

➤ Transport dans un matériau polycristallin

Dans les cristaux moléculaires, une déformation du réseau peut entraîner une localisation du porteur de charge. En effet, dans les SCO, l'introduction d'une charge sur une chaîne ne se traduit pas nécessairement par l'ajout d'un électron dans la bande de conduction (ou d'un trou dans la bande de valence) mais par une déformation locale avec apparition d'un niveau d'énergie dans la bande interdite. Lorsque le temps de résidence de la charge est assez long pour modifier le nuage électronique environnant. L'électron (ou le trou) plus la polarisation du milieu constituent un *polaron*. Dans les SCI, le transfert des charges est tellement rapide qu'elles n'entraînent pas de déformation de l'environnement. En revanche, dans les SCO, une déformation apparaît et des *polarons* circulent.

Le transport de site à site peut s'effectuer par effet tunnel ou peut être activé thermiquement. Des mesures réalisées sur le dihexyl-sexithiophène (DH6T)¹⁶ et sur le sexithiophène¹⁷ (Figure 1-8) par Horowitz et coll. ont confirmé ce comportement. A haute température ($T > 100$ K), la mobilité est activée thermiquement avec une énergie de $0,1\text{eV}$ ¹⁷, c'est l'*émission thermo-ionique*. Lorsque la température diminue, l'énergie d'activation est faible (5 meV) et le transfert par *effet tunnel* finit par dominer l'émission thermo-ionique.

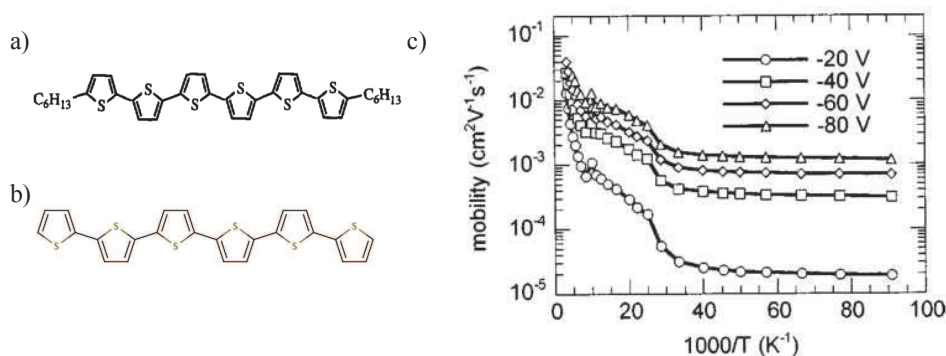


Figure 1-8 : a) Structure moléculaire du DH6T (d'après Horowitz et coll. 1995¹⁶) b) Structure moléculaire de sexithiophène (6T). c) Evolution de la mobilité en fonction de la température pour des transistors à base de sexithiophène pour différentes tensions de grille, V_G (d'après Horowitz et coll. 2000¹⁷).

Dans ce modèle, le porteur se trouvant dans un état localisé doit être activé par l'agitation thermique afin de pouvoir être transféré par un saut sur le prochain site moléculaire.

Contrairement au transport dans les SCI où les charges sont délocalisées dans le cristal, le transport dans les matériaux polycristallins est assisté thermiquement et favorisé par la présence de phonons. C'est pourquoi dans ce scénario, la mobilité augmente avec la température (Figure 1-8-c).

➤ Modèle de « Piégeage et Dépiégeage Multiple » (MTR)

Le modèle MTR (Piégeage et Dépiégeage Multiple), développé par Horowitz et coll.^{16,17}, est utilisé pour expliquer la dépendance de la mobilité en fonction de la température. Dans ce modèle, le transport des charges s'effectue par bandes délocalisées. Néanmoins, des états localisés dans la bande interdite dus à des impuretés ou à des défauts de structure limitent ce transport. Le déplacement des charges se fait par une succession de piégeages et de dépiégeages activés thermiquement dans les niveaux localisés. Afin de prendre en compte l'influence du milieu polycristallin et des joints de grains, ce modèle a été précisé par Horowitz et Hajlaoui.¹⁸ Dans celui-ci, le film organique est composé de grains monocristallins séparés par des joints de grains. Les grains constituent des zones de conductivité élevées où on assiste à un transport des charges par bandes. En revanche, dans les joints de grains, la conductivité est faible car les charges peuvent être piégées dans des états localisés. Les charges ainsi piégées peuvent être activées thermiquement et participer à la conduction d'une façon similaire au transport par sauts décrit précédemment. Ce modèle intègre également une dépendance de la mobilité en fonction de la tension de grille V_G . En effet, à faible V_G , seuls quelques porteurs sont disponibles et piégés immédiatement d'où une faible mobilité. En revanche, pour des tensions de grille plus élevées, les porteurs sont plus nombreux et les pièges sont remplis. Les porteurs de charges peuvent alors se déplacer librement sur de grandes distances sans être piégés et la mobilité augmente.

Le transport des charges au travers des joints dépend, dans ce modèle, principalement de la comparaison entre la longueur du grain l et la longueur de Debye L_D définie comme suit :

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_s kT}{q^2 N}} \quad [2]$$

Avec ϵ_s la permittivité du SCO, q la charge de l'électron et N la densité de dopage.

Dans le cas de larges grains $l > 2L_D$, le transport est limité par la circulation du courant à travers les joints de grains. A l'inverse, si $l < L_D$, le milieu peut être apparenté à une distribution uniforme des pièges (Figure 1-9).

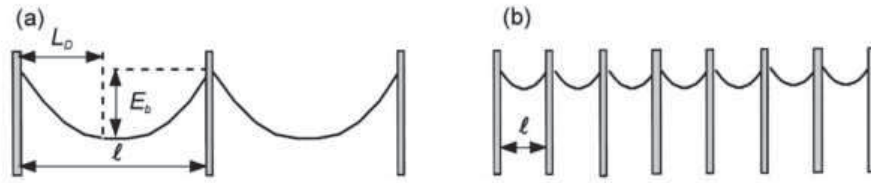


Figure 1-9 : Grains et joints de grains dans un semi conducteur polycristallin. L_D est la longueur de Debye, E_b la hauteur de barrière et l , la taille d'un grain. Dans le cas a) $l > 2L_D$ et b) $l < L_D$ (d'après Horowitz et Hajlaoui 2001¹⁸).

Enfin, ce modèle prédit une mobilité augmentant avec la taille des grains, ce qui a été confirmé par l'expérience (Figure 1-10).

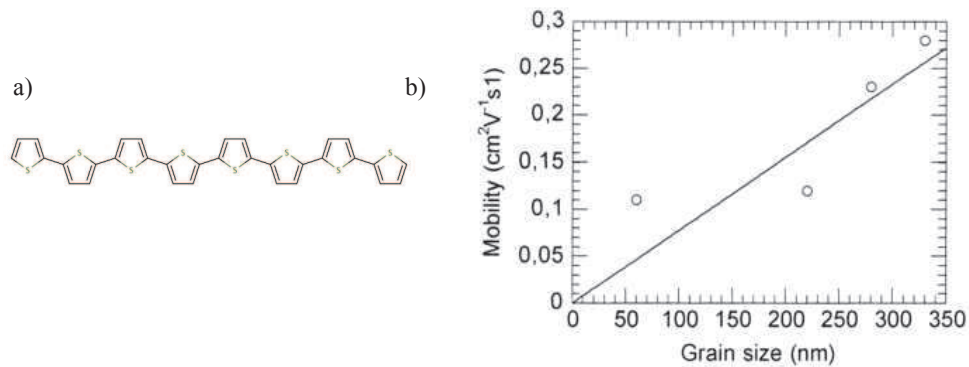


Figure 1-10 : a) Molécule d'octithiophene (8T). b) Variation de la mobilité avec la taille des grains dans un film de octithiophene (d'après Horowitz et Hajlaoui, 2001¹⁸).

Néanmoins, quelques limites à ce modèle ont pu être observées dans le sens où celui-ci suppose une augmentation de la mobilité avec la taille des grains. En effet, une tendance inverse a été mise en évidence dans le cas d'une fonctionnalisation de surface de diélectriques minéraux avec des diélectriques organiques tel que l'OTS. Dans ce cas, une amélioration de la mobilité est observée corrélativement à une diminution de la taille des grains¹⁹. **Le modèle**

MTR ne peut donc être généralisé à tous les couples semi conducteur/isolant. Enfin, la présence de résistances de contact R_C n'est pas prise en compte.

Dans le cadre de l'étude de transistors organiques, le modèle MTR reste le modèle principalement utilisé puisqu'il décrit le transport de charges dans les films organiques polycristallins et amorphes. La mobilité est décrite comme¹⁷ :

$$\mu = \alpha(V_G - V_T)^\beta \quad [3]$$

Avec α et β des paramètres empiriques, V_G la tension de grille et V_T la tension seuil.

1.3 Conclusion

La compréhension des mécanismes de transport des charges dans les SCO est issue des modèles développés pour les SCI. Toutefois, le comportement des SCO étant très différent de celui des SCI, la compréhension des mécanismes de transport des charges n'est pas complète. En effet, des controverses existent encore concernant la corrélation entre la taille des grains et la mobilité, point que nous aborderons au cours de cette étude (cf § 4.1.1.3). Néanmoins, les modèles abordés dans ce chapitre permettent d'expliquer certains phénomènes observés, tels que l'influence de la température sur la mobilité.

Chapitre 2 Mode de fonctionnement des transistors organiques à effet de champ

Dans ce chapitre, nous allons aborder les bases du fonctionnement des transistors organiques. Les différentes géométries ainsi que les modes de fabrication seront détaillés. Par ailleurs, nous détaillerons les enjeux des interfaces semi conducteur/diélectrique et semi conducteur/électrode dans l'amélioration des performances des transistors.

2.1 Généralités sur les OFETs

2.1.1 Structure type et principe de fonctionnement

Un OFET est composé d'une couche de semi conducteur connectée à deux électrodes, source S et drain D, ayant pour rôle d'y injecter ou d'y collecter des charges, et d'une troisième électrode, la grille G, isolée du semi conducteur par une couche diélectrique permettant de moduler le courant entre la source et le drain. La densité de porteurs de charges dans les semi conducteurs organiques est naturellement très faible à cause de leur gap élevé qui ne permet pas la thermalisation des porteurs de charges à température ambiante. C'est pourquoi, en l'absence de polarisation de la grille, i.e. $V_G = 0$ (position « OFF »), la faible conductivité des semi conducteurs organiques ne permet le passage que d'un courant I_{off} très faible (idéalement négligeable). En revanche, lorsqu'une tension V_G supérieure à une valeur seuil V_T est appliquée à la grille (position « ON »), des charges sont attirées à l'interface diélectrique/semi conducteur et diélectrique/grille. Un canal conducteur se trouve ainsi formé entre les électrodes S et D par accumulation de ces charges. Le signe des charges composant le canal étant opposé à la tension de grille V_G appliquée, une tension $V_G > 0$ engendrera un canal de type n et une tension $V_G < 0$ un canal de type p. Le canal est spatialement défini par sa longueur L , distance entre les électrodes source et drain et sa largeur W correspondant à la largeur du canal.

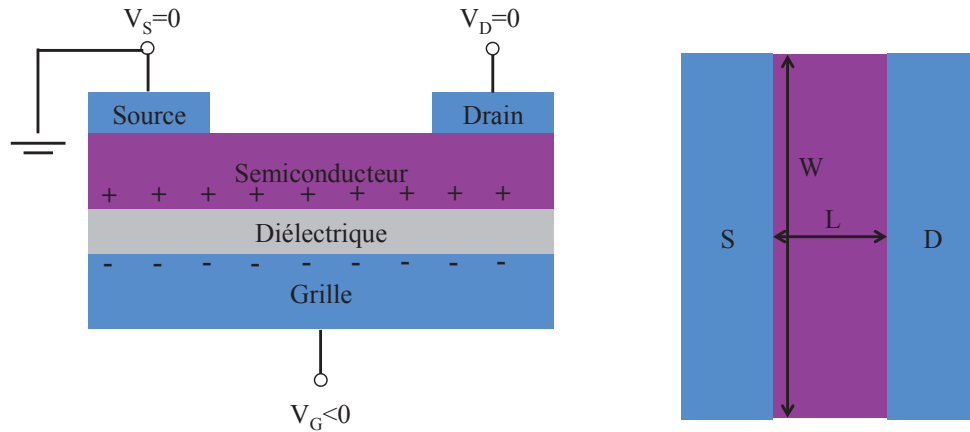


Figure 2-1 : Structure d'un transistor composé de trois électrodes: source, drain et grille, d'un diélectrique et d'un semi conducteur. Fig.2-1-a (vue de côté) L'application d'un potentiel négatif V_G à l'électrode de grille entraîne la création de trous à l'interface semi conducteur/diélectrique et la formation d'un canal conducteur. Sur la Fig.2-1-b (vue de dessus) sont représentés les paramètres dimensionnels du canal, L : longueur et W : largeur.

2.1.2 Géométries

Plusieurs configurations sont possibles (Figure 2-2) et présentent chacune ses avantages et inconvénients. Si l'on s'intéresse dans un premier temps à la position de la grille, la structure « Grille Basse » (BG), dans laquelle la grille est commune à tous les composants, n'est pas souhaitable pour l'intégration aux circuits. En effet, afin de réduire les courants de fuite et de pouvoir commander les transistors individuellement, des électrodes de grille individuelles sont préférables.

La configuration « Grille Haute » (TG) permet l'étude de semi conducteurs non stables à l'air, le diélectrique protégeant la couche active de l'oxygène et de l'eau présents dans l'air. Ce type de configuration est particulièrement adapté à la réalisation de capteurs chimiques à base de matériaux organiques. Néanmoins, dans ce cas, le dépôt du diélectrique est critique, si celui-ci est déposé à la tournette (technique que l'on détaillera ultérieurement dans la section 2.1.3), car le solvant ne doit pas dissoudre le semi conducteur. Le semi conducteur étant la couche assurant le transport des charges, celle-ci ne doit pas non plus être détériorée par des hautes températures lors du dépôt du diélectrique¹. Etant donné la fragilité mécanique des petites molécules déposées par évaporation sous vide (technique développée

plus loin au paragraphe 2.1.3), cette architecture est plus couramment utilisée pour les polymères semi conducteurs. Enfin, un mauvais alignement des masques impliquerait une couverture incomplète du canal défini par les électrodes source et drain et une résistance de contact importante.

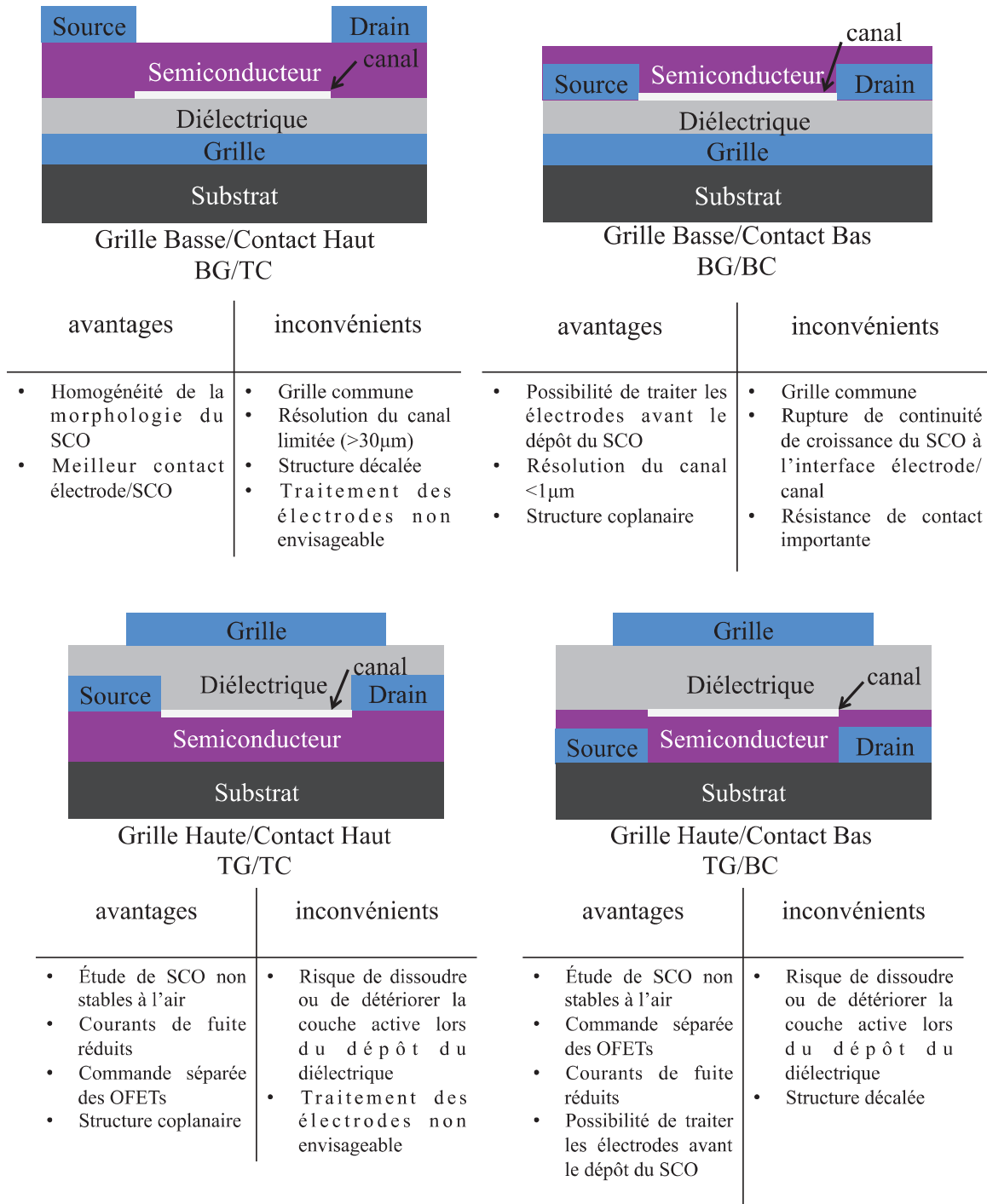


Figure 2-2 : Représentation schématique des 4 configurations possibles des OFETs avec un récapitulatif des avantages et inconvénients de chacune.

La position des contacts est aussi un paramètre influant sur le mode de fabrication ainsi que sur les performances des OFETs. Bien qu'une structure « Contact Bas » (BC) réduise la complexité de la fabrication, des mobilités plus faibles ainsi que des résistances de contact importantes ont été observées dans ce type de structure^{2,3}. Ces baisses de performances peuvent trouver plusieurs explications. La principale est due à une rupture de la continuité structurale du semi conducteur à son interface avec l'électrode. Une forte densité de pièges due à la présence de grains de petite taille à cet endroit explique une mobilité réduite ainsi qu'une non-linéarité du courant drain/source (I_D) à faible tension de drain V_D (Figure 2-3c-d)^{2,4,5,6}. Une modification de l'énergie de surface à l'aide de SAMs (couches auto assemblées) ou de polymères permet de résoudre en partie ce problème et d'améliorer le dépôt du semi conducteur à cette interface. Ce point sera discuté en détails plus loin (cf § 3.4.2.1).

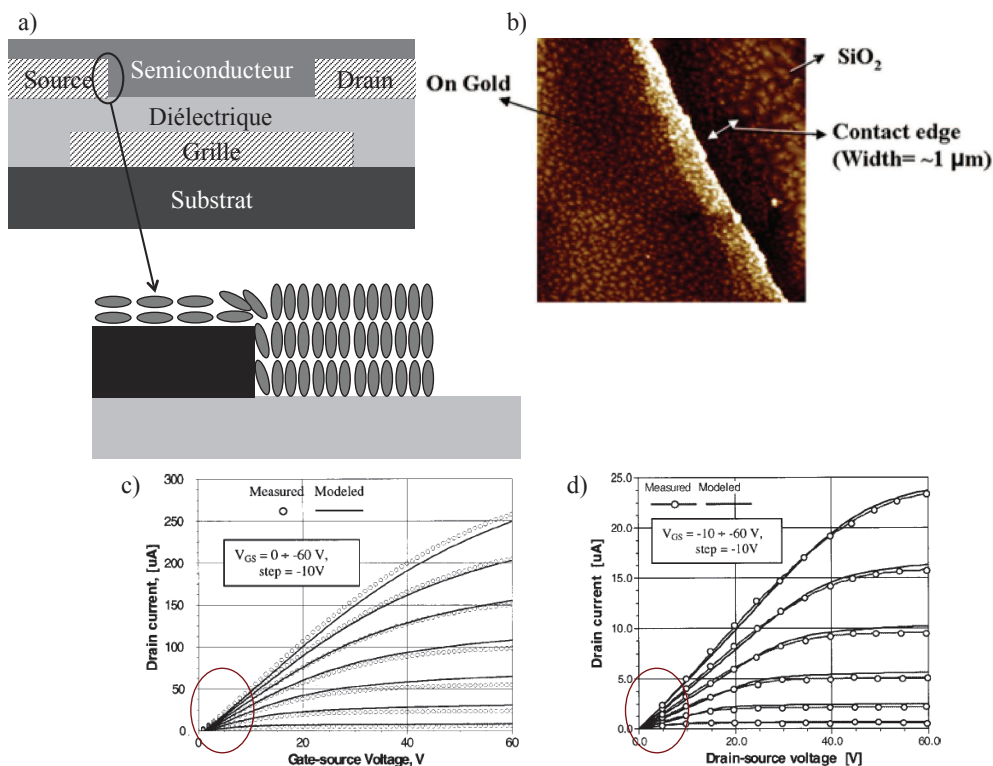


Figure 2-3 : Représentation schématique de la croissance du pentacène dans le canal et sur les électrodes (a) (d'après Horowitz et coll. 2010⁷). La présence des électrodes d'or à haute énergie de surface induit une rupture de la continuité de structure du semi conducteur et une zone à haute densité de pièges, comme indiqué en b) (d'après Gupta et coll. 2009⁵). Les caractéristiques d'OFETs en configuration BG/BC (c) et BG/TC (d) mettent en évidence une non-linéarité de $I_D=f(V_D)$ dans le cas d'une configuration BC (d'après Necliudov et coll. 2000³)

De plus, dans une structure BC (Contact Bas), la surface de contact entre électrode et SCO est inférieure à la surface de l'électrode. En effet, le SCO croît à partir de points de nucléations et il peut y avoir apparition de zones de non contact entre le SCO et l'électrode. A l'inverse, dans une configuration TC (« Contact Haut »), la diffusion du métal dans le semi conducteur (à l'échelle nanométrique)⁸ peut favoriser l'injection des charges mais cette diffusion est difficilement contrôlable. Les structures TC présenteraient une plus grande surface d'injection^{9,10}. Bien que la structure TC soit plus performante très probablement en raison d'un meilleur contact électrode/SCO, elle limite la résolution du canal. En effet, il est difficile d'utiliser les techniques classiques de lithographie une fois le semi conducteur organique déposé. Le dépôt des contacts se fait à l'aide d'un masque métallique par évaporation sous vide (technique détaillée dans la section 3.3.1) dont la résolution ne peut descendre en dessous de 30 μm . Par contre, dans les transistors BC, les contacts S et D peuvent être déposés par lithographie et le canal peut atteindre des dimensions inférieures au μm .

Dans ces quatre types de configurations, deux types de structures peuvent être distinguées : la structure co-planaire (« coplanar » en anglais) et la structure décalée (« staggered » en anglais). La structure co-planaire désigne les configurations pour lesquelles les contacts S et D et le canal sont du même côté du semi conducteur (BG-BC et TG-TC). A l'inverse, les contacts S et D et le canal sont sur des côtés opposés du semi conducteur dans le cas de la structure décalée. Dans ce cas, les charges doivent traverser toute l'épaisseur du semi conducteur pour être collectées ou injectées¹¹. Un courant plus faible ainsi que des tensions de seuil plus élevées sont alors observés par rapport aux structures co-planaires¹².

2.1.3 Méthodes de dépôt de la couche active

Nous ne nous intéresserons ici qu'à la couche critique des OFETs à savoir le dépôt du semi conducteur. Les méthodes de dépôt diffèrent selon le type de semi conducteur utilisé. En effet, les petites molécules n'étant pour la plupart pas solubles, sont déposées par *évaporation sous vide*. Cette technique est basée sur l'évaporation thermique d'un matériau et sa condensation sur un substrat froid ou que l'on peut choisir de porter à une certaine température. La mise sous vide de l'enceinte est nécessaire afin d'augmenter le libre parcours

moyen des molécules évaporées qui ont ainsi plus de chance d'atteindre directement la surface sans subir de collision avec une molécule d'air. L'épaisseur déposée est contrôlée par une balance à quartz dont la fréquence de résonance dépend de la masse déposée sur la surface du quartz. Lors de ce type de dépôt, l'utilisation de masques permet d'obtenir les motifs désirés (Figure 2-4a). Néanmoins, les phénomènes d'ombrage (Figure 2-4b) limitent la définition des motifs. En effet, si l'épaisseur du masque $l > L_s$, la zone d'ombre est non négligeable et la longueur réelle L_r obtenue par évaporation sera inférieure à la longueur L_s souhaitée. L'épaisseur du masque l doit donc être du même ordre de grandeur que L_s voire inférieure.

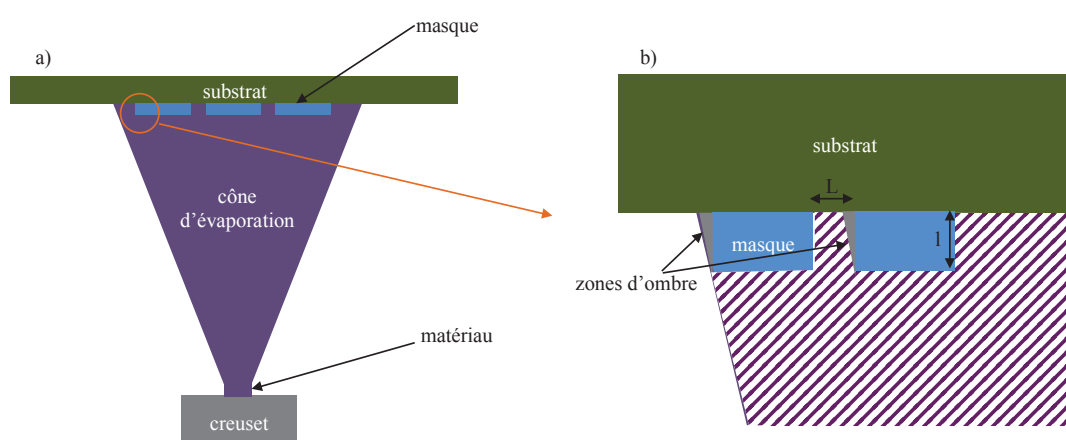


Figure 2-4 : a) Représentation schématique de la technique d'évaporation. Le creuset est chauffé par effet Joule permettant l'évaporation du matériau. b) zoom sur les effets d'ombrage induits par l'utilisation de masques. La résolution du masque est définie par la longueur L , l désignant l'épaisseur du masque.

Grâce à une calibration avant le dépôt, cette méthode présente l'avantage de permettre le contrôle précis de l'épaisseur par la balance à quartz et de ne pas occasionner de pollution de l'interface, le travail se faisant sous vide. Néanmoins, le rayonnement thermique émis par le creuset à haute température peut engendrer des dégradations thermo-chimiques sur les matériaux organiques. De plus, cette technique lourde et à faible rendement ne permet pas de travailler sur de grandes surfaces à faible coût. C'est pourquoi dans le développement de procédés industriels, cette méthode de dépôt est généralement écartée. En revanche, et contrairement à l'électronique inorganique, le travail sur substrats flexibles et les méthodes de dépôt par voie humide sont autorisés. Les semi conducteurs polymères peuvent être déposés par voie liquide. Le greffage de chaînes latérales spécifiques sur les petites molécules¹³ ou

l'utilisation de précurseur¹⁴ leur procure la solubilité nécessaire pour ces types de dépôt. Les techniques d'impression permettent un dépôt de bonne qualité, à faible coût et sur grande surface, particulièrement pour l'impression *au déroulé* (*roll-to-roll* en anglais). Néanmoins, ces techniques souffrent de basse résolution de l'ordre de 50-100 μm , facteur limitant pour l'application à hautes fréquences (13,56 MHz) comme les RFID (Radio-Frequency Identification). Enfin, les substrats flexibles communément utilisés comme le polyéthylène téréphtalate (PET) ou le polynaphtalate d'éthylène (PEN) sont très sensibles aux conditions de température et d'humidité. Au cours de la fabrication, on peut donc assister à des déformations du substrat entraînant un mauvais alignement des masques. Le dépôt par voie soluble étant la voie la plus prometteuse pour la fabrication à grande échelle et à bas coût de dispositifs flexibles, intéressons-nous de plus près à quelques unes de ces techniques. Dans le cas d'un *dépôt à la tournette* (Figure 2-5), le substrat est maintenu par un système de pompage sous vide sur une plaque tournante dont on contrôle l'accélération et la vitesse de rotation. L'étalement de la solution par force centrifuge permet d'obtenir une couche mince. La vitesse de rotation, le solvant utilisé (point d'ébullition) ainsi que la viscosité de la solution permettent de faire varier l'épaisseur de la couche. En dépit des avantages liés au bon contrôle de la rugosité et de l'épaisseur, une structure multicouche est difficilement réalisable en raison des risques de re-solubilisation des couches inférieures lors du dépôt des couches supérieures. De plus, des effets de bord peuvent se manifester conduisant à une dégradation des performances. Enfin, les pertes de matériau sont importantes et la capacité à la production de masse est faible par rapport aux procédés rouleau à rouleau ou d'impression numérique.

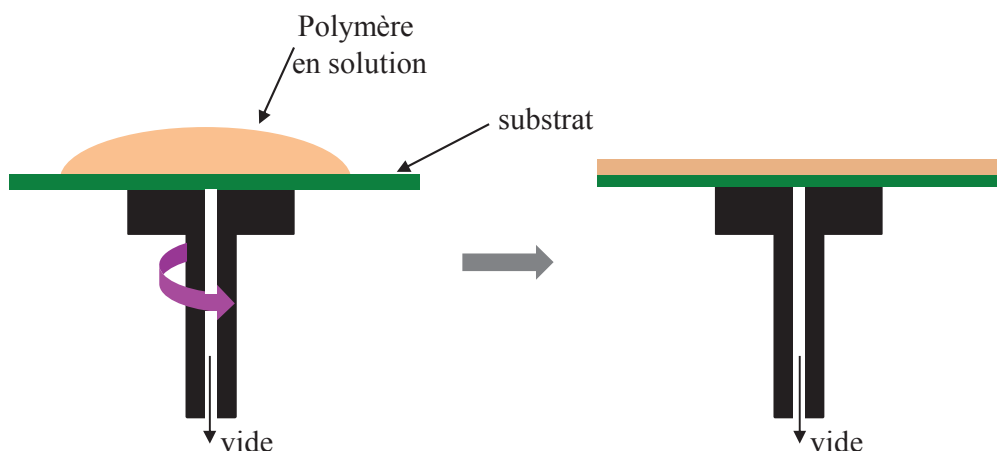


Figure 2-5 : Principe du dépôt à la tournette.

Différentes techniques d'impression ont été développées dans le but d'améliorer les vitesses de production. Parmi elles, l'impression *jet d'encre* a été utilisée pour le dépôt non seulement des électrodes¹⁵ mais également pour la couche active¹⁶ permettant d'atteindre des mobilités FET de $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. D'autre part, la combinaison de la *flexographie* et de l'*impression offset* autorise la définition d'un canal de faibles dimensions ($L = 10 \text{ }\mu\text{m}$, $W = 90 \text{ }\mu\text{m}$) avec des électrodes PEDOT:PSS¹⁷. De plus amples informations sur ces techniques de dépôt ainsi que sur leurs limites sont disponibles dans la référence 18.

2.2 Mode de fonctionnement

2.2.1 Caractérisations électriques et régime de fonctionnement

La caractérisation électrique d'un transistor consiste à mesurer le courant drain/source (I_D) en fonction de la tension drain/source appliquée (V_D) pour différentes valeurs de tension de grille (V_G). Deux courbes de caractérisations électriques peuvent être définies : d'une part, la courbe de transfert $I_D = f(V_G)$ à V_D fixe et d'autre part, la courbe de sortie $I_D = f(V_D)$ à différentes V_G .

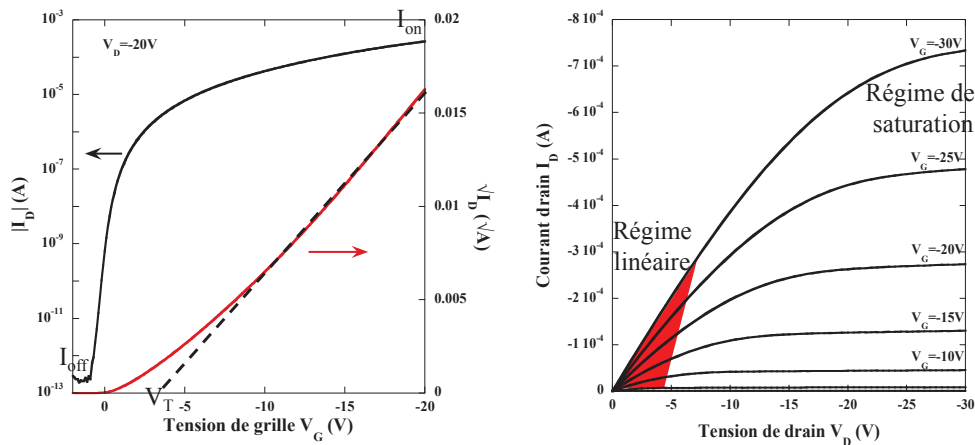


Figure 2-6 : Courbes caractéristiques des OFETs : la courbe de transfert $I_D = f(V_G)$ (à gauche) et les courbes de sortie $I_D = f(V_D)$ (à droite). La courbe de transfert permet d'extraire, entre autres, la tension seuil V_T et le rapport I_{on}/I_{off} . Les régimes linéaires et de saturation sont aisément identifiés dans les courbes de sortie.

La courbe de sortie laisse apparaître deux régimes de fonctionnement: le *régime linéaire* et le *régime de saturation*. Si un potentiel négatif est appliqué à la grille (cas des transistors de type-p), il y a accumulation de charges positives à l'interface semi conducteur/diélectrique par effet de polarisation du diélectrique. La densité de porteurs de charges est fonction du potentiel V_G appliqué. Un canal conducteur s'établit entre la source S et le drain D. Afin de créer un courant drain I_D , une tension V_D doit être appliquée entre S et D de telle sorte que $|V_D| \ll |V_G|$. Pour les faibles valeurs de V_D , le courant croît linéairement avec V_D , c'est le *régime linéaire*. Si on continue à accroître V_D de telle sorte que $|V_G| < |V_D|$, le courant n'augmente plus linéairement mais tend vers une asymptote, $I_{D,sat}$ courant de saturation. On se trouve alors dans le *régime de saturation* du transistor. Ce comportement non-linéaire s'explique par un pincement du canal. La densité des porteurs de charges dans le canal dépend de la polarisation au travers du diélectrique. Cette polarisation provient, d'une part, de la différence de potentiel entre la source et la grille V_{GS} et d'autre part, de la différence de potentiel entre le drain et la grille V_{GD} . Lorsque l'on balaye V_D , V_{GS} n'est pas affectée car la source est au potentiel de référence fixe. En revanche, V_{GD} varie lors du balayage en tension de V_D et lorsque l'on a égalité des potentiels $V_D = V_G$, il y a diminution de la polarisation jusqu'à son annulation. Les porteurs de charges, en l'occurrence des trous, arrivent tout juste jusqu'au drain, il y a *pincement* du canal. Dans le cas $V_D < V_G$, les trous sont repoussés du contact de drain et une zone de *déplétion* se crée.

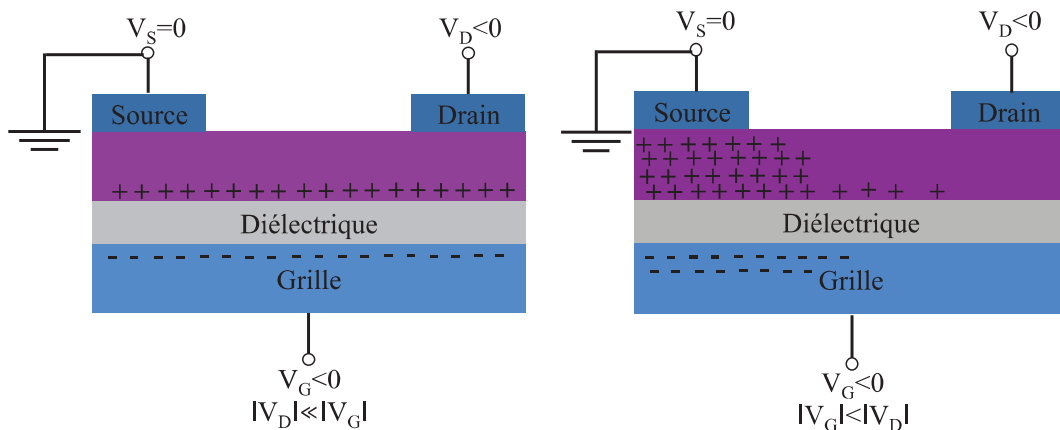


Figure 2-7 : En régime linéaire (à gauche), le courant I_D augmente linéairement avec V_D . En régime de saturation (à droite), une zone de déplétion apparaît avec $|V_G| < |V_D|$ et le courant I_D sature à une valeur $I_{D,sat}$.¹⁹

Si un potentiel positif est appliqué à la grille, il se passe la même chose pour les électrons en polarisant le drain et la source avec des signes opposés par rapport à l'exemple ci-dessus.

2.2.2 Paramètres issus de la caractérisation

L'analyse des courbes de transfert permet d'extraire des paramètres tels que la mobilité FET μ_{FET} , la tension seuil V_T , le rapport I_{on}/I_{off} , la pente sous le seuil SS et l'hystérésis H .

2.2.2.1 Mobilité FET

La mobilité FET est un paramètre important dans la caractérisation des transistors organiques puisqu'elle désigne la vitesse de déplacement des charges dans la couche active sous un champ électrique donné. Néanmoins, cette grandeur extraite à partir du fonctionnement d'une structure transistor ne désigne pas la mobilité intrinsèque du semi conducteur. En effet, elle est dépendante de nombreux paramètres extrinsèques :

- La rugosité du diélectrique engendre des défauts dans la couche active limitant le transport des charges
- La présence de dipôles en surface du diélectrique constitue des pièges pour les charges
- La résistance de contact R_C (équation [1] d'après Horowitz et al. 2010⁷) à l'interface semi conducteur/électrode due, d'une part, à la barrière d'injection des charges et d'autre part, à la rupture de la croissance du semi conducteur est une entrave à l'injection des charges.

$$\mu = \frac{L}{(R_{on} - R_C)WC(V_G - V_T)} \quad [1]$$

avec R_{on} la résistance totale, W et L la largeur et la longueur du canal, C la capacité par unité de surface du diélectrique, V_G la tension de grille, V_T la tension seuil.

Ces facteurs, que l'on détaillera dans le chapitre 3, influencent la mobilité et ne permettent pas d'accéder à la mobilité intrinsèque du semi conducteur mais à une mobilité d'effet de champ.

La mobilité peut être extraite des caractéristiques électriques de deux façons :

- En régime linéaire

$$I_D = \frac{WC}{L} \mu \left(V_G - V_T - \frac{V_D}{2} \right) V_D \quad [2]$$

A faible V_D , on néglige $\frac{V_D}{2}$ et on obtient,

$$\mu_{lin} = \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \times \frac{L}{WC V_D} \quad [3]$$

- En régime de saturation

$$I_D = \frac{WC}{2L} \mu (V_G - V_T)^2 \quad [4]$$

$$\mu_{sat} = \left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right)^2 \times \frac{2L}{WC} \quad [5]$$

avec I_D le courant drain et V_D la tension de drain.

Dans les transistors organiques, des résistances de contact R_C , dues à des inhomogénéités électronique ou morphologique (cf § 2.3.2), apparaissent à l'interface SCO/électrode. A faible V_D , l'influence de R_C est significative et provoque une chute de tension V_D importante. En revanche, à des tensions V_D élevées, R_C et la chute de tension deviennent négligeables. La mobilité linéaire étant calculée à faible V_D , celle-ci sera inférieure à la mobilité en régime de saturation (V_D élevées) dans le cas de R_C élevées^{20,21}. L'influence de R_C sur la mobilité linéaire a été démontrée dans le cas de faibles longueurs de canal L ⁸. En effet, lorsque L diminue, R_C devient non négligeable par rapport à R_{CH} (Résistance du canal cf équation [9]) et tend à réduire la mobilité extraite en régime linéaire (Figure 2-8).

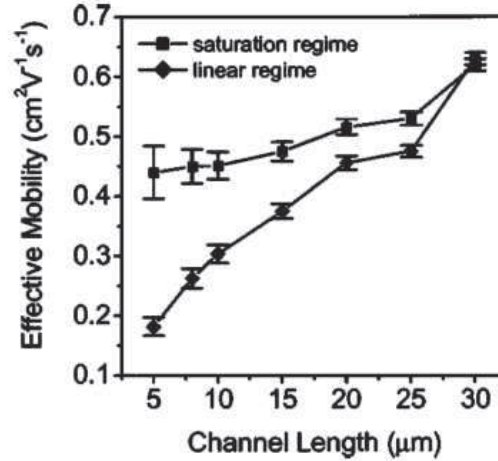


Figure 2-8 : Mobilité en régime de saturation (carrés) et en régime linéaire (cercles) en fonction de la longueur de canal L . Les mobilités diminuent avec L , mettant en évidence la présence de résistances parasites R_C . L'influence de R_C est plus importante dans le cas de la mobilité linéaire (d'après Zaumseil et coll. 2003⁸)

2.2.2.2 Tension seuil

La tension seuil V_T est la tension de grille minimale à appliquer pour qu'un courant I_D significatif apparaisse entre la source et le drain. Idéalement, V_T est très proche de 0 car au delà de 0V ($V_G < 0$ dans le cas de trous), on a accumulation de charges et une augmentation de la conductivité du canal. Si la tension de grille appliquée V_G est inférieure à la tension seuil V_T , le transistor revient en position OFF et retrouve la faible conductivité naturelle du semi conducteur organique. En réalité, la présence de pièges à l'interface semi conducteur/diélectrique conduit à un décalage de la tension seuil V_T soit vers les tensions négatives (type p) soit vers les tensions positives (type n). Il faut d'abord que la densité de charges accumulées soit suffisamment importante pour que les pièges soient remplis et que la mobilité augmente. Dans le but d'intégrer les transistors à des circuits fonctionnant à faible tension, la tension seuil $|V_T|$ doit être la plus faible et la plus stable possible. V_T est obtenue en traçant la racine carrée du courant I_D en fonction de la tension de grille V_G en régime de saturation (voir Figure 2-6). L'intersection de cette courbe avec l'axe représentant la tension de grille indique la valeur de la tension seuil.

2.2.2.3 Rapport I_{on}/I_{off}

Le courant I_{off} représente le courant, idéalement nul, existant en l'absence de polarisation pour $V_G < V_T$. Il est composé du courant de fuite à travers le diélectrique et du courant de perte à travers le semi conducteur entre S et D. La valeur de I_{off} dépend par ailleurs du taux d'impuretés présentes dans la couche active entraînant une diffusion des porteurs de charges. C'est pourquoi la purification du semi conducteur permet de diminuer le courant I_{off} ^{22,23}. Le courant I_{on} est le courant maximal atteint à saturation à une tension V_G donnée. Le rapport I_{on}/I_{off} désigne la capacité du dispositif à passer d'un signal *On* à un signal *Off* et ainsi d'être utilisé comme interrupteur. La maximisation du rapport I_{on}/I_{off} est donc recherchée à la fois avec un I_{on} élevé et un I_{off} le plus faible possible. L'extraction de I_{on} et I_{off} se fait à partir de la courbe de transfert en échelle logarithmique comme le montre la Figure 2-6.

2.2.2.4 Pente sous le seuil

L'inverse de la pente sous le seuil SS (« sub-threshold swing » en anglais) renseigne sur la vitesse de basculement du transistor. Comme pour le rapport I_{on}/I_{off} , elle est calculée à partir de la courbe de transfert en échelle logarithmique. Elle s'exprime en Volts/décade et représente la variation du potentiel de grille à appliquer pour faire varier le courant d'une décade. Plus cette pente sera faible, plus la vitesse de commutation sera élevée et meilleur sera le dispositif.

2.2.2.5 Hystérésis

L'hystérésis est défini ici comme le décalage de la tension seuil V_T , $\Delta V_T = V_{T,aller} - V_{T,retour}$, lors du balayage en tension V_G aller retour (Figure 2-9).

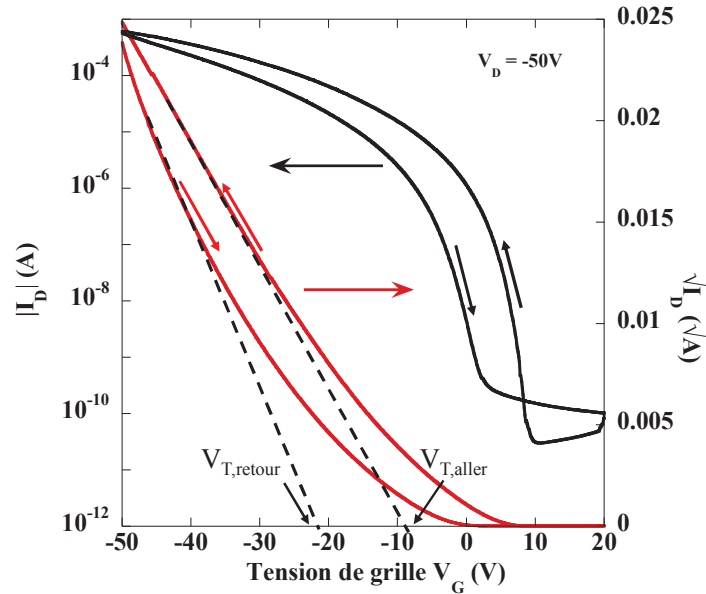


Figure 2-9 : Courbes de transfert d'un OFET. L'hystérésis, $\Delta V_T = V_{T,aller} - V_{T,retour}$, apparaît nettement.

Cette différence ΔV_T a fait l'objet de nombreuses études et il apparaît que deux phénomènes sont en cause. D'une part, on assiste à un phénomène d'écrantage près de l'interface semi conducteur/diélectrique dû à un plan de charges piégées. Ainsi pour atteindre un courant de drain I_D identique, alors que des charges sont piégées à l'interface, une tension de grille V_G plus importante est requise²⁴. La présence de pièges à l'interface a plusieurs origines. Elle peut être due à une redistribution par le champ électrique des impuretés ioniques²⁵. Ces mouvements ioniques sont accentués par la présence d'oxygène et d'eau dans le milieu ambiant^{26, 27}. Les groupements hydroxyles présents à la surface des oxydes constituent des pièges^{28,29,30,31} et en favorisant la diffusion des molécules d'eau à l'interface accentuent les phénomènes de mémoires^{32, 33, 34}. D'autre part, les diélectriques à forte constante diélectrique sont également sources d'instabilités dans le fonctionnement des OFETs. En effet, quand un champ électrique est appliqué à des molécules ayant un dipôle permanent, les dipôles s'orientent dans la direction du champ. Ces dipôles orientés dans le diélectrique sont tout autant de pièges pour les charges. Or plus la constante diélectrique est élevée, plus le désordre dipolaire est important³⁵. L'utilisation de diélectrique à faible constante diélectrique favoriserait donc la diminution de l'hystérésis³⁶. En revanche, de fortes permittivités nous autorisent à travailler à faible tension car pour une même tension de grille, la densité de charges accumulée à l'interface semi conducteur/diélectrique sera plus

importante. Une faible tension de fonctionnement est un paramètre important dans l'intégration des transistors aux circuits. Pour résumer, la problématique majeure des OFETs est de travailler à de faibles tensions sur des composants stables ayant un rapport I_{on}/I_{off} le plus élevé possible.

2.3 Importance des interfaces

Dans une recherche d'amélioration de la mobilité des porteurs de charges dans les OFETs, un intérêt particulier a été porté aux deux interfaces : *l'interface semi conducteur/diélectrique*, où a lieu le transport des charges et *l'interface semi conducteur/électrode*, zone d'injection et de collection des charges.

2.3.1 Interface semi conducteur/diélectrique

Comme expliqué précédemment, le transport des charges s'effectue dans le canal. Dans les semi conducteurs organiques, la conductivité σ dépend fortement de la densité de porteurs de charges ρ ³⁷

$$\sigma = \rho e \mu \quad [6]$$

avec μ la mobilité.

Or la densité de porteurs de charges ρ décroît en fonction de la distance x à l'interface OSC/diélectrique

$$\rho = \rho_s \left(1 + \frac{x}{\sqrt{2}L_D} \right)^{-2} \quad [7]$$

avec ρ_s la densité de porteurs de charges à l'interface semi conducteur/diélectrique et L_D la longueur de Debye³⁸.

La majorité des porteurs de charges sont donc localisés près de l'interface. Les premières monocouches de semi conducteur au contact du diélectrique sont donc primordiales pour une mobilité élevée. Les conditions de dépôt, le diélectrique (rugosité, tension de surface, permittivité diélectrique, présence de liaisons pendantes en surface) ainsi que l'interface qu'il crée avec le semi conducteur sont des facteurs pouvant introduire des pièges limitant le transport des charges.

2.3.1.1 Influence des conditions de dépôt

Les petites molécules, de type pentacène, sont généralement déposées par évaporation sous vide. La méthode de dépôt par sublimation sous vide joue également un rôle de purification qui permet d'éliminer les impuretés volatiles au début et de laisser les impuretés ayant des tensions de vapeurs plus élevées dans le creuset. Au cours de l'évaporation, une vitesse de dépôt faible (0,1-1 Å/s), conduisant à la formation de grains plus larges^{39,40}, est généralement préférée. Le chauffage du substrat pendant le dépôt favorise également une croissance ordonnée et des grains plus gros^{39,41} devant permettre d'améliorer la mobilité. A ce sujet, il faut signaler qu'il existe toujours des controverses sur ce qui est préférable en terme de taille de grains. Les joints de grains constituant des pièges pour les charges, une mobilité plus élevée est attendue dans le cas de grains de grande taille^{42,43}. A l'inverse, plusieurs études ont mis en évidence qu'une taille de grains plus faible conduisait à une amélioration de la mobilité^{44,45,46}. La meilleure connexion entre des grains de petite taille favoriserait la conductivité dans le canal permettant d'atteindre des mobilités plus importantes. Néanmoins, comme nous le verrons dans le Chapitre 4, la taille des grains n'est pas le seul paramètre influant sur les performances. En effet, certains traitements de surface conduisent à une taille de grains plus faible mais à une augmentation de la mobilité grâce notamment à la réduction de la densité de pièges en surface.

2.3.1.2 Influence du diélectrique

2.3.1.2.1 Rugosités

Deux types de rugosités peuvent être distinguées : la *rugosité topologique* et la *rugosité énergétique*. Des études^{47,48} ont montré que le pentacène déposé sur une surface rugueuse (rugosité rms >10 Å) présente des grains de petite taille et une importante densité de joints de grains (Figure 2-10). Si l'on associe les joints de grains à des pièges, des petits grains conduisent à une importante densité de pièges, expliquant la diminution de la mobilité avec l'augmentation de la rugosité.

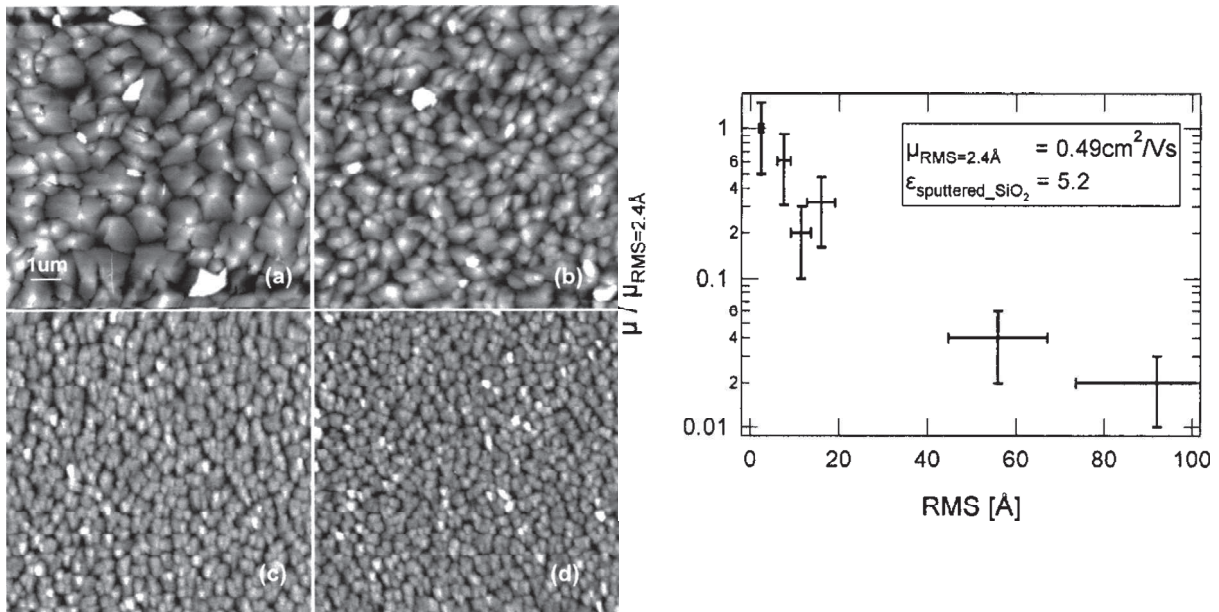


Figure 2-10 : (A gauche) Images AFM en topologie du pentacène déposé sur une surface de SiO₂ présentant des rugosités différentes : a) 1,7 Å, b) 7,6 Å, c) 54 Å et d) 92 Å. (A droite) Evolution de la mobilité (normalisée à la mobilité obtenue pour la rugosité la plus faible) en fonction de la rugosité (d'après Steudel et coll. 2004⁴⁷)

En outre, dans le cas d'une rugosité élevée, les charges piégées dans les dépressions de la surface du diélectrique ne peuvent se déplacer. En effet, le champ source-drain est responsable d'une mobilité latérale et dans le régime d'accumulation ($V_G < 0$, pour un transistor type p), le champ créé par la grille ne peut déplacer une charge de la vallée vers la

surface. Les charges sont piégées dans ces « minima » de rugosité et ne peuvent s'en échapper que par diffusion ou par dérive le long d'un gradient de potentiel horizontal causé par les variations de rugosité⁴⁷. La rugosité a donc une influence sur la mobilité mais également sur l'hystérésis et la tension seuil, une densité élevée de pièges conduisant à un décalage de la tension seuil vers les tensions négatives dans le cas de transistors de type p⁴⁹.

Les diélectriques de type oxyde généralement utilisés dans les OFETs présentent des groupes fonctionnels, comme les groupements hydroxyles (-OH), très polaires en surface. Ces groupements introduisent des états localisés et un désordre énergétique de part leur répartition aléatoire⁵⁰ (Figure 2-11). La forte densité de pièges résultante de cette *rugosité énergétique* entraîne une diminution de la mobilité⁵¹. La densité de pièges à l'interface dans le cas du SiO₂ étant trois fois supérieure à celle de la couche active³⁰, la qualité de cette interface est donc un critère primordial pour un transport efficace des charges.

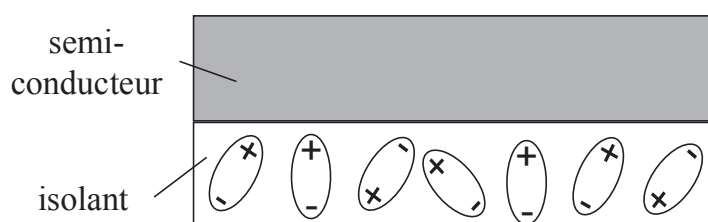


Figure 2-11 : Représentation schématique de la rugosité énergétique (d'après Veres et coll. 2004⁵⁰)

2.3.1.2.2 Permittivité diélectrique

La recherche de dispositifs fonctionnant à basse tension a poussé plusieurs groupes à travailler avec des oxydes à fortes constantes diélectriques^{52,53}. Cet intérêt a été appuyé par une étude de Dimitrakopoulos et coll.⁵⁴ comparant les performances de transistors réalisés avec des diélectriques de même épaisseur mais de permittivités diélectriques différentes. En plus d'une amélioration des mobilités, une diminution de la tension seuil est observée dans le cas de diélectriques à fortes permittivités. Le modèle MTR (Piégeage et Dépiégeage Multiple) permet d'expliquer ce phénomène. Dans ce modèle, la majorité des porteurs de charges injectés depuis les électrodes de source et drain sont piégés dans des états localisés de la bande interdite⁵⁵. A un faible V_G , la majorité des trous injectés dans le semi conducteur sont piégés dans ces états localisés. Les états les plus profonds sont remplis en premier et à mesure

que V_G augmente, le niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence et plus de pièges sont remplis. A une certaine tension de grille, tous les états sont remplis et les trous injectés sont libres de se déplacer participant ainsi au transport. L'utilisation de diélectriques à forte permittivité permet de générer, à faible tension, assez de charges par effet de champ pour remplir ces états et des mobilités plus élevées sont observées. Cependant, la rugosité énergétique est d'autant plus importante que la permittivité diélectrique est élevée³⁵, ceci au détriment de la mobilité. Il semblerait que ces deux propriétés coexistent, d'une part, la forte permittivité diélectrique permet de travailler à faible tension et d'obtenir des mobilités plus élevées et elle est, d'autre part, la source d'états localisés engendrant des instabilités et tendant à diminuer la mobilité et à augmenter l'hystérésis comme nous l'avons évoqué au paragraphe 2.2.2.5.

Il est notoire que l'utilisation de polymères à faible permittivité diélectrique permet d'améliorer les performances. Une forte corrélation a été mise en évidence entre permittivité diélectrique et mobilité, en effet, il a été montré notamment⁵⁶ qu'une augmentation de 20% de la permittivité diélectrique du PVP (poly-4-vinylphenol) (obtenue en faisant varier le ratio polymère précurseur et agent de réticulation) entraînait une diminution drastique de la mobilité par un facteur 3. Cette observation est appuyée par une autre étude³⁶ montrant que l'utilisation de polymères peu polaires ($\epsilon_r = 2,1$) permettait d'améliorer la mobilité de 5×10^4 cm^2/Vs à 3×10^3 cm^2/Vs . D'autres travaux ont montré une amélioration des mobilités, des tensions de seuil et des pentes sous le seuil suite au traitement d'oxydes inorganiques par des SAMs^{57,58}. Une constante diélectrique faible entraînant une réduction du désordre énergétique est une des causes des progrès observés^{50,51}. En revanche, les tensions de fonctionnement sont très élevées ($V_G \sim 40$ V) comparées aux tensions de fonctionnement de dispositifs utilisant des diélectriques à forte permittivité ($V_G < 10$ V).

La permittivité ainsi que l'épaisseur du diélectrique sont des paramètres cruciaux dans le but de réaliser des OFETs fonctionnant à basse tension. En effet, la tension de grille requise pour commencer à accumuler des charges dans le canal, i.e. position « on », dépend de la capacité surfacique du diélectrique définie comme suit :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{e} \quad [8]$$

avec ϵ_r la permittivité relative diélectrique du matériau, ϵ_0 la constante diélectrique du vide $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ et e l'épaisseur. Plus la capacité est élevée, plus la tension seuil sera faible. Des matériaux à forte permittivité diélectrique (high-k) et de faible épaisseur permettraient d'obtenir la capacité élevée requise. Mais l'utilisation d'une couche fine de diélectrique peut entraîner des courants de fuite importants ce qui a pour conséquence une augmentation de la consommation et une durée de vie limitée du dispositif. De plus, comme expliqué plus haut, des diélectriques à forte permittivité sont source d'effets indésirables à l'interface.

2.3.1.2.3 Energie de surface

Les performances des OFETs sont affectées non seulement par la présence de pièges à l'interface, comme nous l'avons vu précédemment, mais également par ceux présents dans la couche active résultant des défauts cristallographiques. A cet égard, l'énergie de surface du diélectrique est un paramètre primordial à considérer car elle influence de façon notable la croissance du semi conducteur⁵⁹. L'étude de Shankar et Jackson⁶⁰ a comparé la morphologie des films de pentacène déposé sur une surface de SiO₂ modifiée avec différentes SAMs (t-butyl-diphénylchlorosilane TBDCS, phényl-trichlorosilane PTCS et octadécyl-trichlorosilane OTS) permettant de faire varier l'énergie de surface. La taille des grains semble être affectée par l'énergie de surface. En effet, des grains de plus petite taille apparaissent sur des surfaces à haute énergie alors que sur une faible énergie de surface, la densité d'îlots est plus faible mais leur taille plus importante (Figure 2-12). Une grande différence de mobilité confirme la relation entre taille des grains à l'interface, et donc densité de joints de grains, et transport des charges. En effet, les OFETs réalisés avec le diélectrique de plus faible énergie de surface présentent des mobilités de l'ordre de 1,6 cm²/Vs alors que les mobilités ne dépassent pas 0,7 cm²/Vs dans le cas d'un diélectrique à forte énergie de surface.

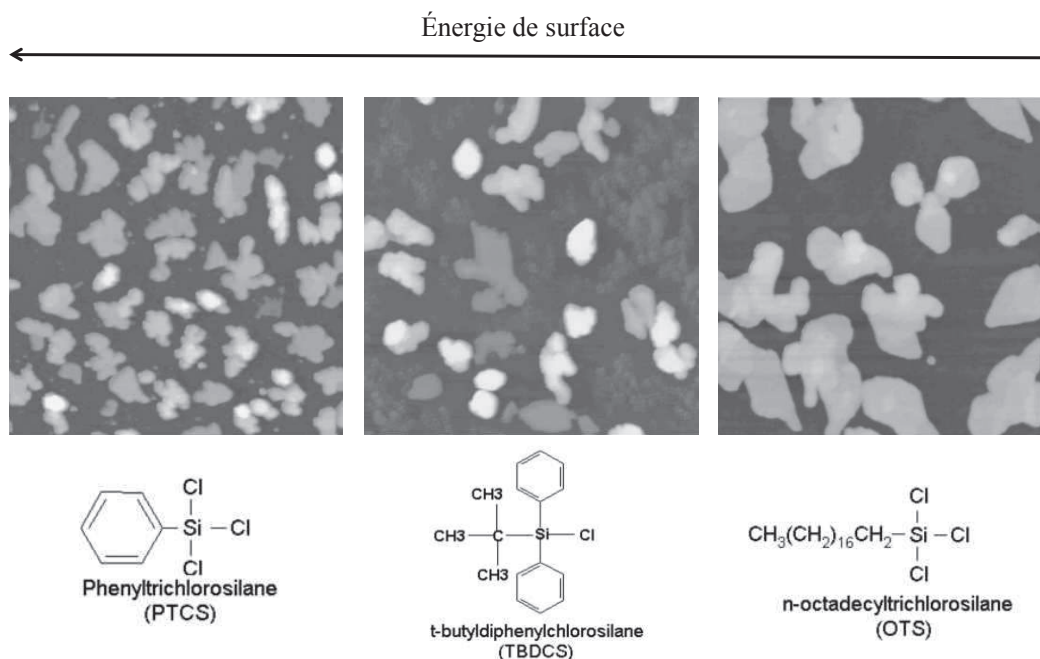


Figure 2-12 : Images AFM en topologie ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) d'une couche de 2,5 nm de pentacène déposé sur une surface de SiO_2 traitée avec différents SAMs (d'après Shankar et Jackson, 2004⁶⁰)

Il a également été montré qu'une croissance 3D (grains de petites tailles à l'interface) présentait une forte densité de défauts localisés dans les joints de grains alors que l'homogénéité d'une couche 2D (larges grains à l'interface, Figure 2-13) permet de réduire ces pièges⁶¹.

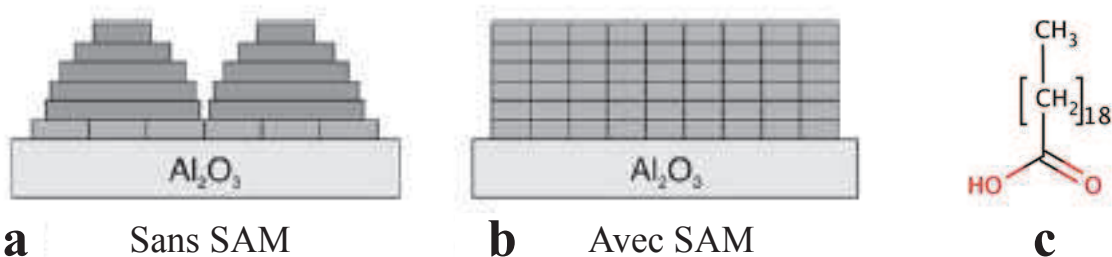


Figure 2-13 : Vue schématique de la croissance du pentacène à la surface d'une couche 30 nm sur une surface d'alumine a) non traitée et b) traitée avec une SAM acide eicosanoïque, de larges grains ($\sim 1\ \mu\text{m}$) apparaissent dans le cas a) alors que des grains de taille réduite (50-100 nm) sont observés dans le cas b) (d'après Mottaghi et Horowitz 2006⁶²) c) Structure chimique de l'acide eicosanoïque.

Si l'on s'intéresse à la composante polaire du PTCS ($\gamma^p = 21,14 \text{ mN.m}^{-1}$)⁶³ et de l'OTS ($\gamma^p = 0,8 \text{ mN.m}^{-1}$)⁶⁴, on s'aperçoit que celles-ci sont très différentes. Le pentacène étant apolaire ($\gamma^p = 0,1 \text{ mN.m}^{-1}$)⁶⁵, la polarité du substrat pourrait également être un paramètre clé influant sur la croissance du SCO. L'étude de Ribic et coll.⁶⁶ met en évidence l'influence de la composante polaire de l'énergie de surface. Une surface de SiO₂ a été traitée avec différents polymères (Polystyrène PS, poly(α -methylstyrene) P α MS et poly(methyl methacrylate) – PMMA) présentant des rugosités et des énergies de surface totales similaires mais dont les composantes polaires sont nettement différentes. Les résultats obtenus sont différents de ceux présentés précédemment. Dans le cas de surfaces apolaires, telles que PS et P α MS, la faible interaction pentacène-substrat conduit à une croissance 3D. A l'inverse, le dépôt sur une surface polaire entraîne une croissance 2D. La compréhension de l'influence de l'énergie de surface totale ou polaire sur la croissance du SCO n'est donc pas encore totale. Nous verrons dans notre cas comment la morphologie du pentacène dépend de ce paramètre (cf § 4.1.1.3)

Outre sa morphologie, la cristallinité du semi conducteur est un des facteurs influençant la mobilité. Une étude menée par Chou et coll.⁶⁷ a montré qu'à taille de grains de pentacène similaire, un diélectrique à faible énergie de surface conduisait à une mobilité accrue (jusqu'à $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) ainsi qu'à une réduction de la tension seuil. Ces améliorations s'expliquent par une meilleure qualité cristallographique dans le cas d'un dépôt sur un diélectrique à faible énergie de surface ($\gamma = 38 \text{ mN.m}^{-1}$). L'influence de l'énergie de surface sur l'orientation cristallographique a également été étudiée dans le cas du P3HT^{68,69}.

2.3.2 Interface semi conducteur/électrode

La mobilité FET dépend non seulement du transport des charges à l'interface semi conducteur/diélectrique mais aussi de l'injection et de la collection des charges aux électrodes source et drain. La résistance de contact R_C est gouvernée par la qualité de l'interface semi conducteur/électrode, qui dépend de la morphologie du semi conducteur et de la barrière énergétique d'injection à l'interface. Enfin, la géométrie, Contact Haut ou Contact Bas (cf § 2.1.2), en entraînant une rupture de croissance du semi conducteur (cf § 2.3.2.1), dans le cas d'une structure Contact Bas, influence également la résistance de contact³

2.3.2.1 Influence des énergies de surface sur la morphologie

Comme évoqué plus haut (cf § 2.3.1.2.3), la croissance et l'orientation moléculaire du semi conducteur sont fortement dépendantes de l'énergie de surface. Ainsi, sur une surface à faible énergie, telle que le SiO_2 , l'interaction inter-molécules domine et les molécules de pentacène s'alignent perpendiculairement à la surface⁵⁹. A l'inverse, sur une surface à haute énergie telle que le métal, les molécules sont orientées parallèlement à la surface⁷⁰ (Figure 2-14). Ces différents modes de croissance engendrent des défauts de la couche active aux bords des électrodes.

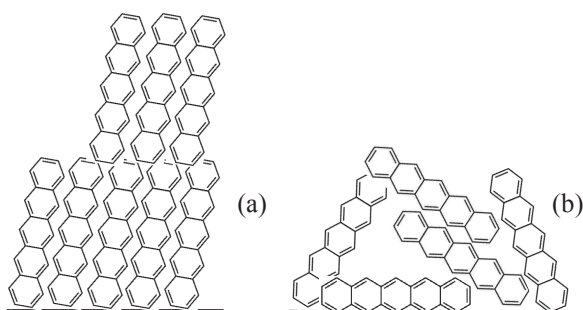


Figure 2-14 : a) Représentation schématique de l'empilement ordonné des molécules dans le cas d'un substrat à faible énergie de surface. b) Lorsque le pentacène a une forte interaction avec le substrat, comme c'est le cas avec les métaux, on observe un empilement désordonné des molécules (d'après Kymissis et coll. 2001⁷¹)

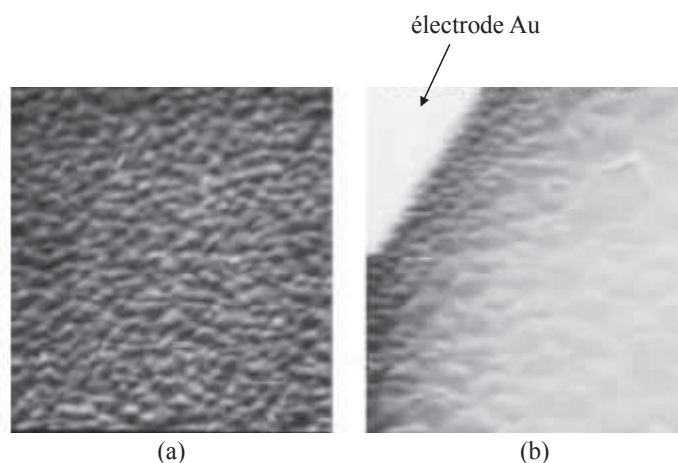


Figure 2-15 : Images en microscopie électronique de la croissance microcristalline du pentacène déposé sur Au (a). Une structure en larges grains est observée pour le pentacène déposé sur SiO_2 dans le canal (b). Une zone de transition apparaît aux bords de l'électrode. La croissance microcristalline est susceptible de limiter les performances (d'après Kymissis et coll. 2001⁷¹).

Ce phénomène est particulièrement limitant dans les structures BC dans lesquelles le semi conducteur est déposé après les électrodes. La structure en larges grains bien ordonnée au centre du canal est perturbée aux bords de l'électrode et présente une structure microcristalline en petits grains⁷¹ (clairement visible Figure 2-15-b). Les joints de grains sont souvent associés à des pièges pour les charges⁵⁵, ainsi une densité élevée de joints de grains limite la mobilité des OFETs.

2.3.2.2 Influence des niveaux d'énergie

Au début de la recherche sur les composants organiques, les barrières d'injection étaient définies comme la différence entre le niveau de Fermi du métal et l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO) pour les trous ou l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) pour les électrons, en supposant un alignement des niveaux du vide (modèle de Mott-Schottky). Néanmoins, de nombreuses études^{72,73,74,75} ont fait état d'une différence significative pouvant aller jusqu'à 1 eV entre les barrières d'injection mesurées et celles attendues dans le cas du modèle de continuité de Mott-Schottky et ont conclu que ce modèle ne pouvait être appliqué à l'interface SCO/métal. En effet dans le modèle de Mott-Schottky, l'alignement des niveaux du vide est rendu possible par la courbure des bandes d'énergie du semi conducteur à l'interface. Or dans le cas d'un semi conducteur organique, des dipôles d'interface peuvent se créer et perturber le système provoquant un non alignement des niveaux du vide (Figure 2-16). Plusieurs phénomènes sont à prendre en compte dans l'explication de ce dipôle:

- les interactions chimiques entre le métal et le SCO^{76,77} et le transfert de charges^{78,79} qui en résulte sont à l'origine d'un dipôle d'interface
- le transfert d'électrons du métal vers le matériau organique, dans le cas où le travail de sortie du métal est inférieur à l'affinité électronique du matériau organique, conduit à la formation d'un dipôle⁸⁰. Dans le cas où le travail de sortie est supérieur à l'affinité électronique, le dipôle sera opposé au précédent⁸¹.
- l'interaction électrostatique (ou force image) entre les électrons et leurs images dans le métal provoque un déplacement vers le bas du niveau du vide à l'interface⁸²

➤ la présence d'une densité d'états d'interface à l'intérieur de la bande interdite est également à l'origine de dipôles. Dans les matériaux organiques, les impuretés sont la cause de ces états d'interface^{75,80}

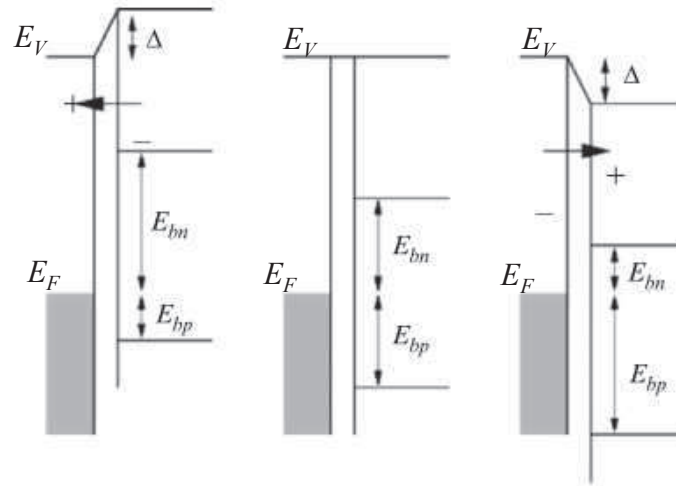


Figure 2-16 : Représentation schématisée des niveaux énergétiques du métal et du matériau organique sans interaction, i. e. contact Mott-Schottky (au milieu) et à l'interface métal/organique avec un décalage des niveaux du vide dû à la présence d'un dipôle Δ positif (à gauche) ou négatif (à droite). E_{bn} et E_{bp} indiquent les barrières d'injection des électrons et des trous respectivement (d'après Horowitz 2010⁷).

Comme le souligne la Figure 2-16, la barrière d'injection des trous ou des électrons peut être augmentée par la présence du dipôle à l'interface métal/organique. La résistance de contact étant liée à la barrière d'injection des charges, le contact métal/organique entraîne des R_C élevées.

Ainsi, les ruptures morphologique ou électronique à l'interface électrode/SCO limitent l'efficacité d'injection ou d'extraction des charges. Ces barrières d'injection sont à l'origine de contacts S et D non ohmiques et de non linéarités⁸³ dans les courbes de transfert $I_D = f(V_D)$ (Figure 2-17).

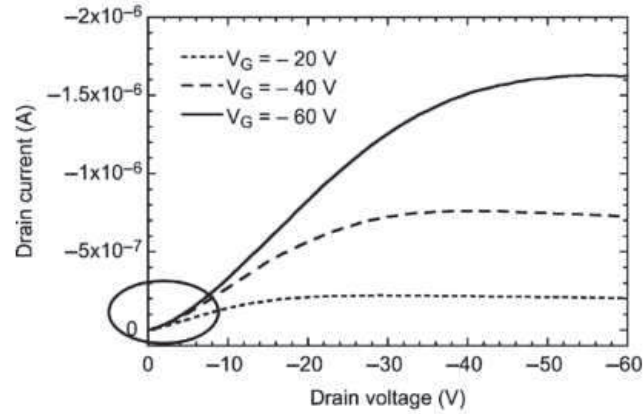


Figure 2-17 : Courbes de sortie présentant une non-linéarité aux faibles tensions de drain V_{DS} (d'après Horowitz 2010⁷)

Les différents niveaux énergétiques (E_F , HOMO et Δ) peuvent être mesurés à l'aide de la spectroscopie UPS (Spectrométrie de Photo émission électronique), technique que nous détaillerons en annexe 2.

2.3.2.3 Mesure de la résistance de contact

Au cours de notre étude, la résistance de contact R_C sera déterminée au moyen de la méthode de la ligne à transmission (TLM). Cette méthode, initialement développée pour l'étude de transistor à base de silicium amorphe⁸⁴ a par la suite été largement utilisée pour extraire la résistance de contact R_C dans les OFETs. Son principe repose sur l'équation [9] décrivant la résistance totale R_{ON} du transistor en régime linéaire pour $V_D \ll V_G - V_T$.

$$R_{ON} = R_{CH} + R_C = \frac{L}{WC\mu(V_G - V_T)} + R_C \quad [9]$$

Dans cette relation, R_{CH} représente la résistance du canal et R_C la résistance de contact égale à $R_S + R_D$, résistances source et drain respectivement. Cette équation indique que R_{CH} dépend de la longueur du canal L alors que R_C en est indépendante. La méthode consiste donc à mesurer la résistance totale d'une série de transistors de longueurs de canal différentes réalisés simultanément. En traçant la résistance totale R_{ON} en fonction de L , on obtient une ligne droite dont l'extrapolation à $L = 0$ indique R_C .

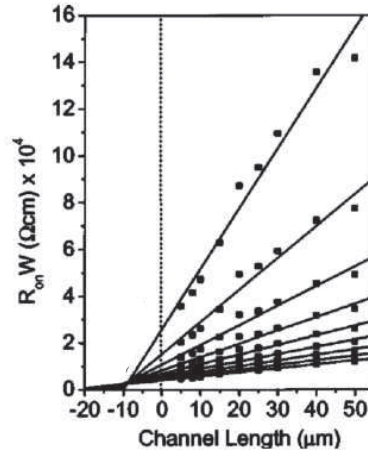


Figure 2-18 : Résistance totale R_{ON} (normalisée à la largeur du canal W) en fonction de L pour des tensions de grille V_G de -20 à -100V⁸.

On observe une diminution de la résistance de contact R_C avec l'augmentation de la tension de grille V_G . Celle-ci peut s'expliquer par une augmentation de la densité des porteurs dans le canal et près des contacts ayant un effet similaire à un dopage des contacts⁸⁵.

2.4 Enjeux et objectifs de l'étude

L'objectif de ce travail de thèse couvre plusieurs aspects. Dans un premier temps, il s'agit de réaliser des transistors sur substrats silicium avec des performances à l'état de l'art. Dans ce but, des études ont été menées en détail pour caractériser les interfaces, comprendre les mécanismes limitant les performances et trouver des solutions permettant de les améliorer. Malgré une apparente simplicité reportée dans la littérature, la réalisation de transistors à base de pentacène atteignant des mobilités de l'ordre du cm^2/Vs a nécessité plusieurs mois de travail suite à de nombreux problèmes affectant notamment la reproductibilité. C'est pourquoi une partie de ce travail a été consacrée à l'examen de la fiabilité de la couche de SAMs déposée, ce qui a permis d'identifier la principale cause de dispersion des résultats. Par la suite, dans une recherche d'optimisation des performances, nous avons associé un traitement de modification de l'électrode au traitement du diélectrique. Dans un deuxième temps, ayant acquis la maîtrise des critères d'optimisation du diélectrique et des électrodes et dans le but de travailler à basse tension, nous avons travaillé sur substrat de verre avec un diélectrique de grille Al_2O_3 d'épaisseur plus faible. Dans ce cas, les méthodes de dépôt de la couche active et

du diélectrique sont compatibles avec la fabrication de composants flexibles. Le travail sur verre constitue donc une étape intermédiaire en vue de fabriquer des composants sur substrats flexibles.

Chapitre 3 Réalisation technologique

Nous avons vu dans la section 2.2.2 que le transistor organique à effet de champ permettait d'accéder à certaines propriétés du semi conducteur organique telle que la mobilité apparente. Dans le but d'améliorer les performances, l'importance des caractéristiques physiques des interfaces a également été mise en évidence. Nous allons dans ce chapitre étudier les techniques expérimentales qui ont permis non seulement la fabrication et la caractérisation des dispositifs mais également l'amélioration des interfaces.

3.1 Structure des OFETs

3.1.1 Substrats silicium

Les substrats de silicium sont des substrats commerciaux de $15 \times 15 \text{mm}^2$ sur lesquels les électrodes sont déjà déposées (Fraunhofer IPMS). Le silicium dopé n^+ à $[P] \sim 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ constitue la grille, l'oxyde de silicium d'une épaisseur de $230 \pm 10 \text{nm}$, le diélectrique. Les électrodes ITO / Au (10 / 30nm) sont inter-digitées comme le montre la Figure 3-1. Chaque substrat comporte 16 transistors avec des longueurs de canal L de 2,5 ; 5 ; 10 et 20 μm et une largeur de canal W fixe de 10 μm . L'architecture des transistors est de type BG /BC (Grille Basse/ Contact Bas).

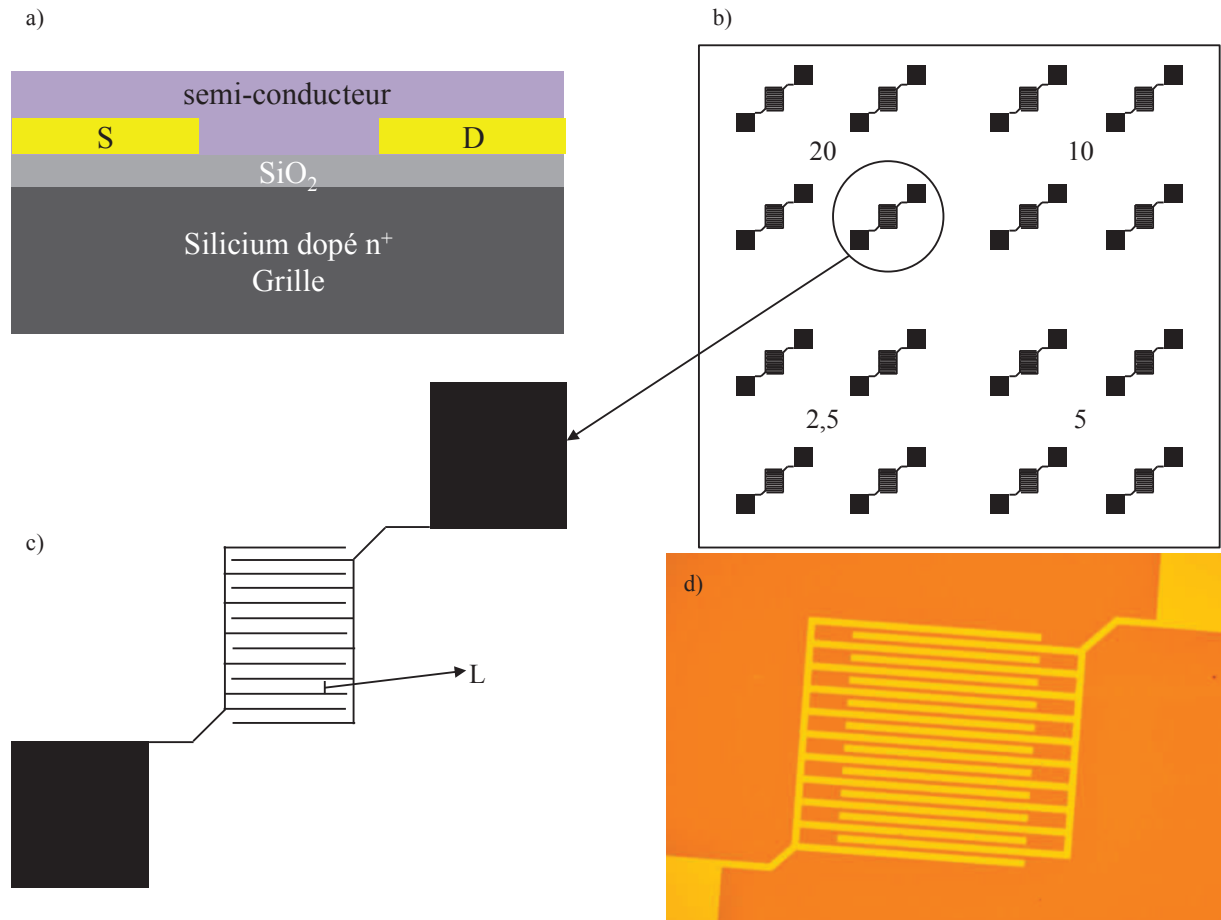


Figure 3-1 : Structure des OFETs sur silicium. a) Représentation schématique de l'architecture BG/BC étudiée. b) Vue d'ensemble d'un substrat contenant 16 transistors avec L allant de 2,5 à 20 μm . c) Zoom sur un transistor avec une structure d'électrodes inter-digitées. d) Photo d'un transistor.

3.1.2 Substrats verre

Les OFETs sur verre sont réalisés sur des substrats de $15 \times 15 \text{ mm}^2$. La grille en aluminium (100 nm) ainsi que les contacts source et drain Al sont déposés par EBPVD (cf § 3.3.1) sous vide. Dans le cas de contacts Au, ceux-ci sont déposés par évaporation thermique sous vide. La structure des transistors est de type BG/TC. Chaque substrat contient 3 transistors de longueur de canal $L = 50 \mu\text{m}$ et de largeur $W = 2,5 \text{ mm}$.

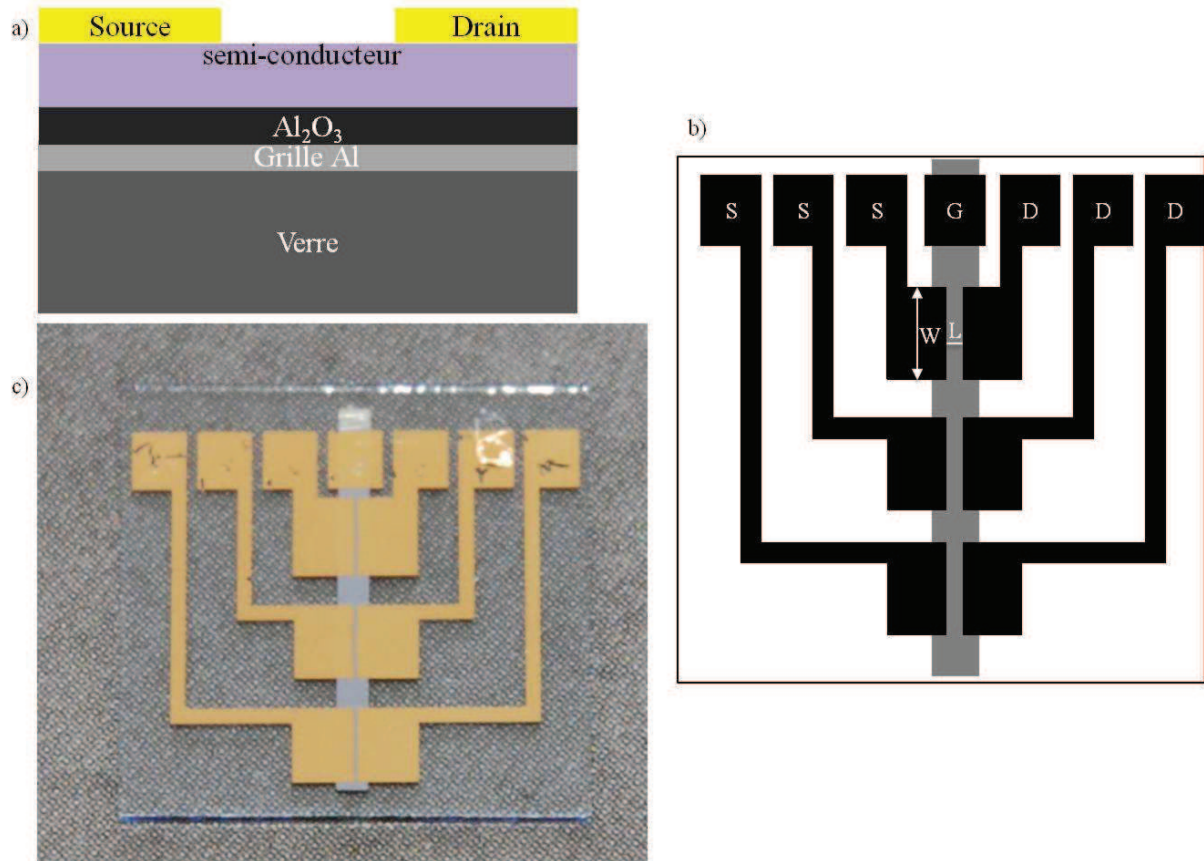


Figure 3-2 : Structure des OFETs sur verre. Représentation schématique a) d'un transistor réalisé en configuration BG/TC. b) d'un substrat de verre contenant 3 transistors avec $L = 50 \mu\text{m}$ et $W = 2,5 \text{ mm}$. c) Vue d'ensemble d'un OFET sur substrat de verre avec des électrodes d'or.

3.2 Le semi conducteur organique

3.2.1 Molécules utilisées

Deux types de molécules ont été utilisées : le pentacène pour le transport de trous et le C_{60} pour le transport d'électrons (Figure 3-3). Dans les OFETs sur silicium, l'étude n'a porté que sur le pentacène alors que dans le cas de substrats de verre, des OFETs de type n ont été aussi réalisés.

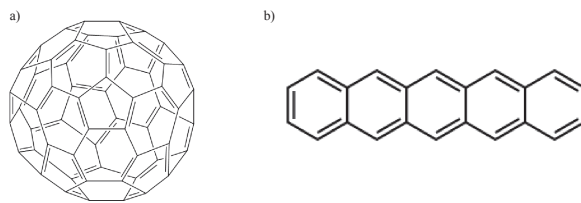


Figure 3-3 : Structure moléculaire a) du C₆₀, b) du pentacène.

3.2.2 Méthode de dépôt

Les semi conducteurs étudiés étant des petites molécules insolubles, leur dépôt se fait par évaporation sous vide. L'évaporation est réalisée à une pression de 10^{-6} mbar. La vitesse de dépôt est ajustée en jouant sur la température de la cellule d'évaporation et contrôlée in-situ au moyen d'une balance à quartz piézoélectrique. Elle est maintenue constante à 0,1 Å/s pendant tout le dépôt de la couche. Le pentacène, dont la pureté est supérieure à 99,9% (Sigma-Aldrich), est évaporé à une température d'environ 130 °C et le C₆₀ (Sigma-Aldrich, 99,5%) à 365 °C. L'épaisseur finale déposée est de 30 nm de pentacène pour les substrats de silicium et 50 nm de pentacène ou de C₆₀ pour les substrats de verre. Ne connaissant pas la rugosité de Al₂O₃ avant le dépôt de la couche active, nous avons choisi une épaisseur plus importante de pentacène ou de C₆₀ afin d'être sûrs de la continuité de la couche. Rappelons que la croissance du semi conducteur est fortement influencée par l'énergie de surface et la rugosité du diélectrique et que la qualité des premières monocouches de semi conducteur conditionne les performances du transistor. Dans le but de caractériser le mode de croissance des couches de SCO près de l'interface diélectrique et afin de relier performances et morphologie, nous avons aussi réalisé des échantillons sur lesquels étaient déposés 3 nm de pentacène soit l'équivalent de 2 monocouches sur les différents diélectriques. Notons ici que la température du substrat pendant le dépôt est également un paramètre qui permet de contrôler la qualité cristallographique de la couche (cf § 2.3.1.1). Cependant, il n'a pas été possible d'utiliser ce paramètre pour des raisons liées au bâti d'évaporation où il est difficile, voire impossible, d'ajuster précisément la température et de répéter l'expérience.

3.3 Contacts S/D

3.3.1 Choix et dépôt du métal d'électrodes Drain et Source

Bien qu'un dipôle apparaisse lors du contact SCO/métal (cf § 2.3.2.2), celui-ci peut être négligé dans une première approche. Dans ce cas, la barrière d'injection des trous (ou des électrons) est approximativement équivalente à la différence entre le niveau HOMO (ou LUMO) du SCO et l'énergie de Fermi du métal (cf § 2.3.2.2). Une minimisation de l'écart énergétique entre ces 2 niveaux permet donc de faciliter l'injection des charges. Prenons par exemple le cas d'électrodes à niveau de Fermi éloignés : l'or (5,1 eV) et l'aluminium (4,1 eV) et comparons les respectivement aux niveaux HOMO (5,8 eV) et LUMO (4,2 eV)¹ du pentacène utilisé dans notre cas pour le transport de trous. Dans le cas de l'aluminium, la barrière de potentiel pour l'injection des trous dans le niveau HOMO est de 1,7 eV. Cette valeur élevée rend très peu probable, même pour des tensions V_{DS} élevées, leur injection. En revanche, dans le cas de l'or, la barrière de potentiel est plus faible; l'injection de trous dans le pentacène est alors possible. Quant au C_{60} (HOMO = 6,2 eV ; LUMO = 3,7 eV), l'aluminium² a été choisi pour la même raison comme métal d'électrodes pour l'injection d'électrons dans la LUMO.

Dans le cas des substrats commerciaux de silicium, les électrodes ayant déjà été déposées par photo-lithographie (voir annexe 1), le dépôt du métal pour les électrodes ne se fait au laboratoire que dans le cas des transistors réalisés sur substrats de verre. Les électrodes source, drain et grille sont déposées par un mode de dépôt physique en phase gazeuse à l'aide d'un canon à électrons (EBPVD Electron Beam Physical Vapor Deposition). Dans ce système, la chambre est à une pression de 10^{-7} mbar. Le matériau à évaporer est sous forme de lingots disposés dans un creuset. Le faisceau d'électrons provient de l'émission thermo-électrique générée par le chauffage d'un filament de Tungstène. Un champ électrique accélère les électrons et un champ magnétique les redirige vers le matériau. Lorsque ceux-ci atteignent la cible, sous l'impact, l'énergie cinétique est transformée en énergie thermique. La température de surface du lingot augmente entraînant l'évaporation du matériau (Figure 3-4). De même que pour l'évaporation classique sous vide (cf § 3.3.1), cette technique permet un contrôle précis de la vitesse ainsi que de l'épaisseur déposée. De plus, l'utilisation de masques permet de définir des motifs sur le substrat.

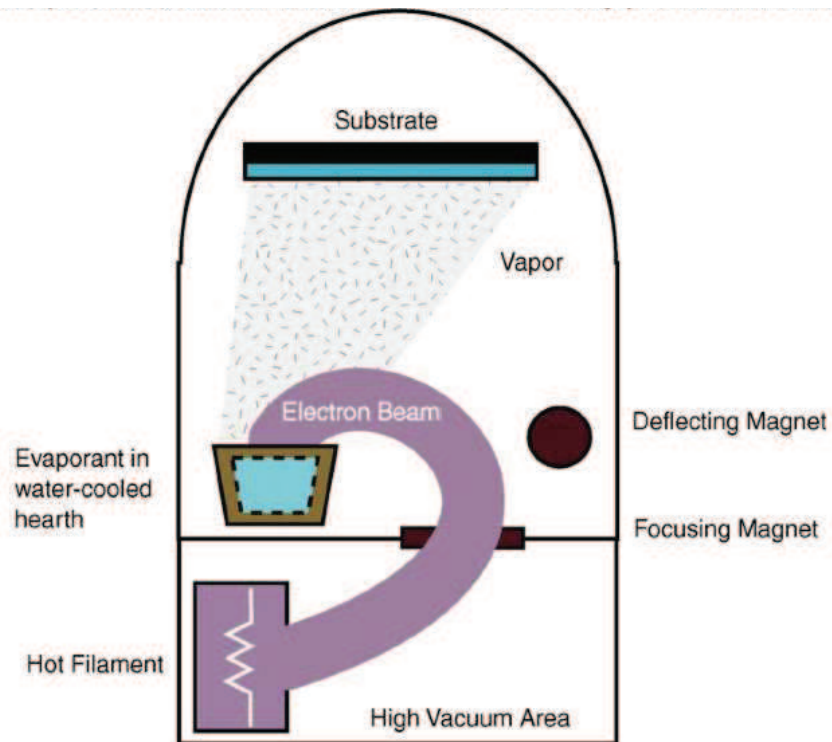


Figure 3-4 : Principe du dépôt par EBPVD (d'après ³)

3.3.2 Traitement de surface des électrodes

Comme exposé en détails dans le chapitre précédent (cf § 2.3.2), l'interface SCO/électrode présente des limitations, tant électroniques que morphologiques à l'injection des charges. En effet, une barrière d'injection (ou d'extraction) des charges ainsi qu'une discontinuité de la morphologie de la couche active entraînent une augmentation de la résistance de contact R_C . La mobilité FET, étant influencée par cette résistance, s'en trouve affectée. Les monocouches auto-assemblées (SAMs) constituent un moyen d'améliorer la qualité de l'interface. Nous verrons donc comment, à travers un état de l'art de la fonctionnalisation des électrodes, les SAMs peuvent favoriser l'injection des charges. Par la suite, le mode de greffage des SAMs sur métal sera abordé puis nous exposerons les critères de sélection des SAMs choisis pour cette étude.

3.3.2.1 Etat de l'art de la fonctionnalisation des électrodes

3.3.2.1.1 Influence sur l'énergie de surface

La fonctionnalisation des électrodes par les SAMs est un moyen de modifier l'énergie de surface du métal et de favoriser une croissance continue du pentacène à l'interface diélectrique/électrode. Plusieurs études^{4,5,6,7,8} font état d'un fort démouillage de la couche de pentacène sur une électrode non traitée entraînant une couverture incomplète de l'électrode caractérisée par une rugosité importante (Figure 3-5). A l'inverse, sur une surface traitée avec un thiol aromatique (anthracène-2-thiol, AnT-SAM) par exemple⁴, le pentacène croît de façon homogène et le film présente une faible rugosité (Figure 3-5).

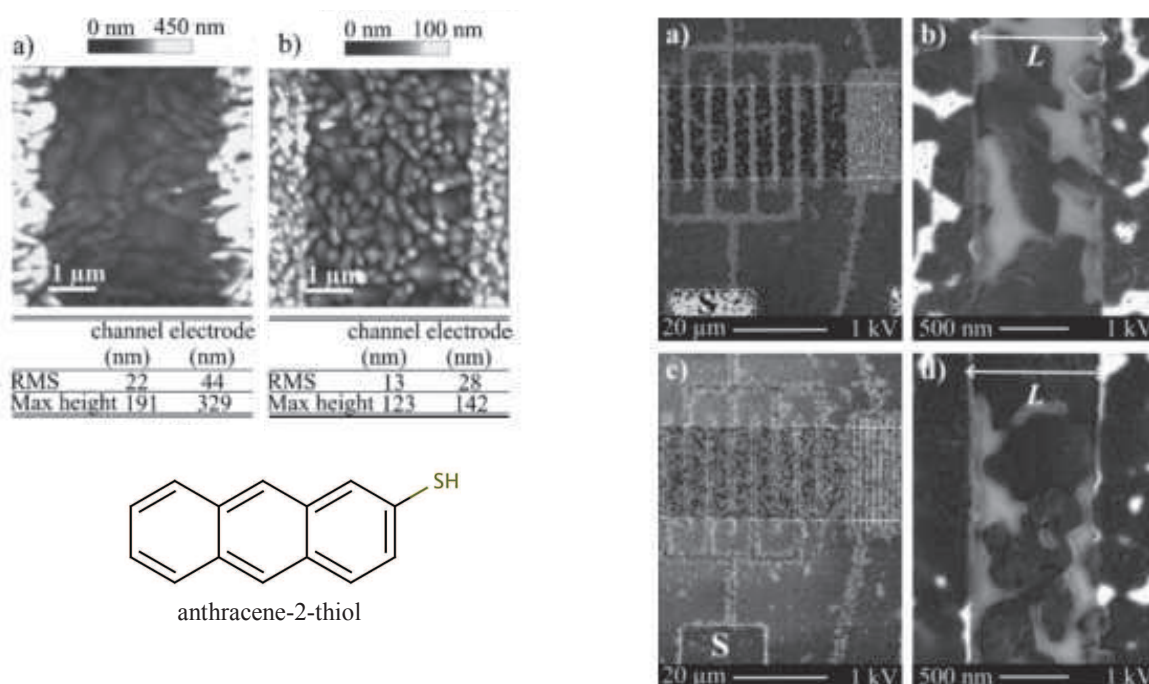


Figure 3-5 : (A gauche en haut) Images AFM topologiques d'un transistor de longueur de canal $L = 4 \mu\text{m}$ après dépôt d'un film de pentacène de 50 nm sur électrodes d'or non traitées (a) ou modifiées avec AnT-SAM (b). Les tables indiquent les rugosités rms ainsi que les hauteurs maximales comparées entre le pentacène déposé sur les électrodes ou dans le canal (SiO_2). (A droite) Images de microscopie électronique d'un transistor avec des électrodes non traitées (a)-(b) et traitées avec AnT-SAM (c)-(d) après dépôt d'un film de 9 nm de pentacène (A gauche en bas) Structure chimique du SAMs anthracène-2-thiol greffé sur l'électrode Au (d'après Bock et al. 2006⁴).

Ces différences morphologiques sont appuyées par les caractérisations électriques (Figure 3-6). Les OFETs dont l'électrode a été traitée présentent des courants I_D plus importants que les dispositifs sans traitement. De plus, une linéarité de I_D aux faibles V_{DS} suggère un contact semi conducteur/électrode ohmique et une résistance de contact R_C réduite (cf § 2.2.2.1).

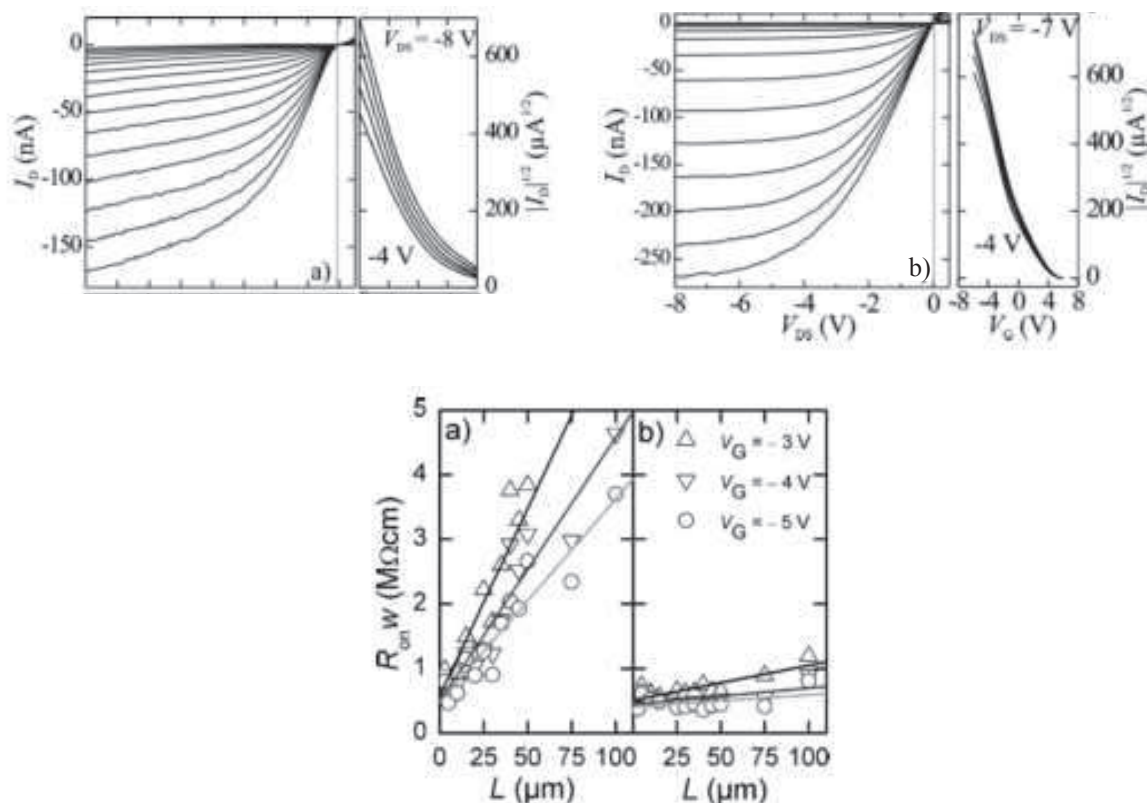


Figure 3-6 : (En haut) Caractéristiques électriques et $|I_D|^{1/2} = f(V_G)$ d'un dispositif de référence (a) et avec électrodes traitées avec AnT-SAM (b). Les transistors ont des longueurs de canal de $L = 4 \mu\text{m}$ et $W = 140 \mu\text{m}$ (d'après Bock et coll. 2006⁴). (En bas) Résistance totale R_{on} en fonction de la longueur de canal pour un dispositif sans traitement de l'électrode (a) et après traitement avec AnT-SAM (b) (d'après Bock et coll. 2007⁷)

3.3.2.1.2 Travail de sortie de l'électrode

La fonctionnalisation des électrodes avec des SAMs permettant de faire varier le dipôle de surface⁹, constitue un moyen de modifier le travail de sortie des électrodes et de les adapter au niveau HOMO ou LUMO du semi conducteur organique suivant le type de

transistor que l'on désire, canal conducteur de trous ou d'électrons respectivement. Ainsi le greffage de SAMs de type alkylethiols ou de type fluoroalkylethiols (Figure 3-7), ayant des dipôles opposés, permet de diminuer^{10,11} ou d'augmenter le travail de sortie^{10,12} (Figure 3-8).

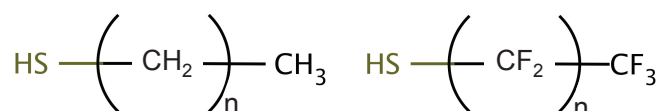


Figure 3-7 : Structure chimique des SAMs de type alkylethiol (à gauche) et de type fluoroalkylethiol (à droite).

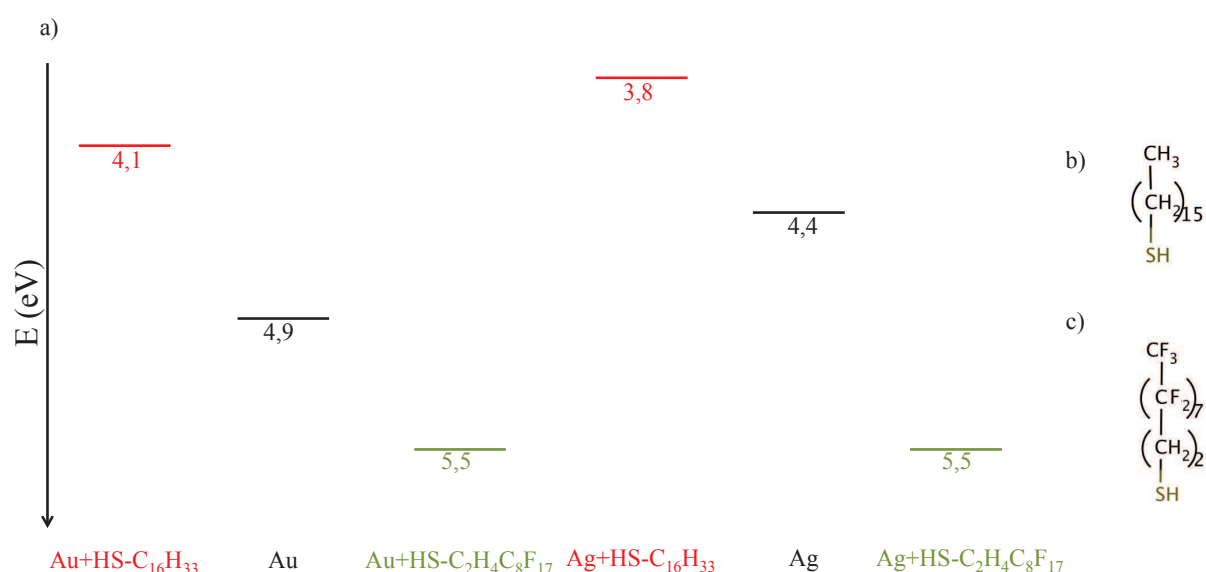
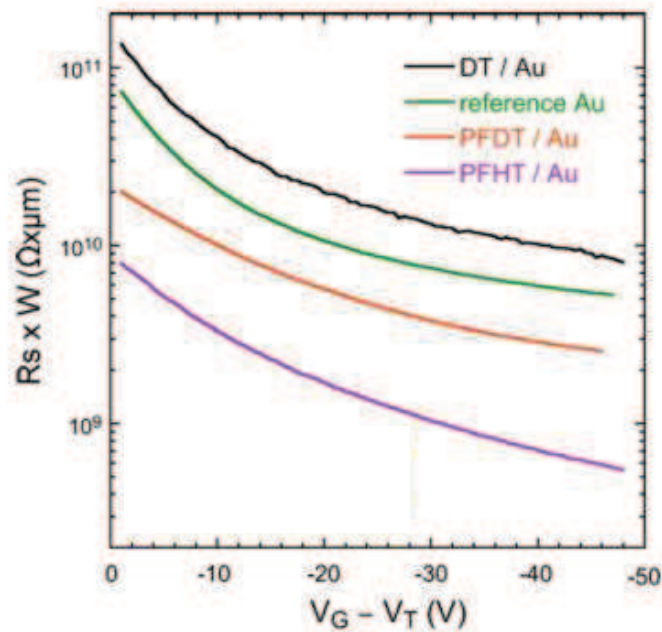


Figure 3-8 : a) Diagramme énergétique représentant le travail de sortie de Au et Ag sans modification de surface et après greffage de SAMs non fluorées : hexadecanethiol et fluorées 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecanethiol. Structure moléculaire de b) l'hexadecanethiol et c) du 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecanethiol (d'après de Boer et coll. 2005¹²).

Comme il a été évoqué précédemment, la réduction de la barrière d'injection conduirait à une diminution de la résistance de contact R_C . De plus, la corrélation entre barrière d'injection, R_C et mobilité apparente (extraite des équations [3] et [5] du chapitre 2) a été observée par Marmont et coll.¹³. Dans cette étude, 2 types de SAMs sont utilisés : une SAM non fluorée le decanethiol (DT) et deux SAMs fluorées le perfluorodecanethiol (PFDT) et le perfluorohexanethiol (PFHT). Comme attendu, une fonctionnalisation de l'électrode avec DT entraîne une diminution du travail de sortie de 0,45 eV alors que le PFDT conduit à une

augmentation du travail de sortie de 0,9 eV de l'électrode. Ces modifications conduisent soit à une diminution de R_C dans les cas PFDT et PFHT soit à son augmentation dans le cas DT (Figure 3-9). Cependant, comme la morphologie de la couche de pentacène déposée sur les électrodes fonctionnalisées ne montre pas de différence significative selon le type de traitement, celle-ci ne peut être considérée responsable des différences enregistrées sur R_C (cf § 2.3.2.1). De plus, les dipôles induits par PFHT et PFDT sont similaires, la résistance de contact plus faible dans le cas PFHT ne peut qu'être attribuée à une longueur de chaîne aliphatique (isolante) plus courte. In fine, la diminution de la résistance de contact dans les cas PFHT et PFDT permet une injection des charges plus aisée et ainsi une augmentation significative de la mobilité.



SAM	None	DT	PFDT	PFHT
Mobility (cm ² /V s)	0.040	0.016	0.065	0.105

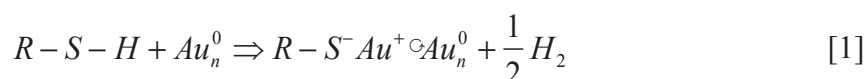
Figure 3-9 : (En haut) Résistance de contact estimée à partir de la méthode TLM (Transfert Line Method) en fonction des différents traitements de la surface Au. Les données sont extraites à partir des courbes de transfert dans le régime pour $V_D = -5$ V. (En bas) Mobilités en régime de saturation sur des OFETs à base de pentacène pour différents traitements des électrodes d'or (d'après Marmont et coll. 2008 ¹³)

En résumé, il apparaît que la résistance de contact, dépendante de la morphologie du semi conducteur à la jonction canal/électrode et de l'écart énergétique entre la HOMO du

pentacène et le niveau de Fermi de l'électrode, peut être réduite grâce à la fonctionnalisation des électrodes par des SAMs. D'une part, en diminuant l'énergie de surface des électrodes, la présence de SAMs favorise une croissance homogène et sans rupture de la couche active entre l'électrode et le canal. D'autre part, le dipôle induit par les SAMs permet de faire varier le travail de sortie de l'électrode et ainsi de diminuer la barrière d'injection des charges. La mobilité FET étant, comme expliqué précédemment une mobilité apparente, dépendante de la résistance de contact (voir § 2.2.2.1), la recherche de meilleures mobilités passe donc par l'amélioration de l'interface semi conducteur/électrode tant du point de vue morphologique qu'énergétique.

3.3.2.2 Processus de greffage

La modification de surface des électrodes d'or se fait par l'intermédiaire de SAMs dont le groupement d'accrochage est un thiol (-SH). L'énergie d'interaction entre un atome d'or et un groupement thiol est du même ordre de grandeur que celle d'un lien hydrogène. La liaison Au-S se forme de manière irréversible, via l'oxydation de la liaison SH comme indiquée ci-dessous¹⁴ (Equation [1]). Cette réaction est aussi valable pour d'autres métaux tel que l'argent et conduit à la formation de monocouches auto-assemblées^{15,16}.



3.3.2.3 Molécules utilisées

Les SAMs utilisés pour modifier la surface des électrodes doivent satisfaire plusieurs paramètres. Premièrement, les électrodes étant en or et le groupement d'accroche étant spécifique de la surface à traiter, les SAMs comporteront un groupement thiol S-H. Deuxièmement, nous travaillons avec des OFETs à base de pentacène, SCO conducteur de trous. Afin de favoriser l'injection des trous, le travail de sortie de l'électrode doit être le plus proche possible du niveau HOMO du SCO. Ceci est possible en augmentant le travail de

sortie de l'électrode Au grâce à l'utilisation de SAMs contenant des atomes de fluor¹², atome électronégatif. Enfin, le nombre d'atomes de fluor permettant de faire varier le travail de sortie, nous avons choisi d'étudier l'influence de la longueur de la chaîne fluorée sur les performances. Trois SAMs ont donc été étudiées : le pentafluorobenzenethiol PFBT, le 1H,1H,2H,2H-perfluorohexanethiol (PFHT) et le 1H,1H,2H,2H-perfluorodecanethiol (PFDT). (Figure 3-10).

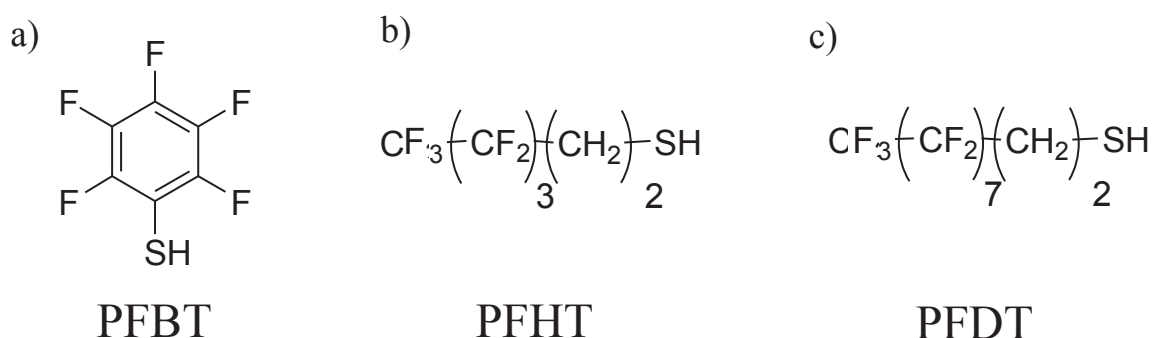


Figure 3-10 : Structure moléculaire des molécules utilisées pour traiter la surface des électrodes.

Le protocole de dépôt de ces molécules a été tiré de la littérature. Dans le cas du PFBT (Alfa Aesar, 97 %), les substrats sont plongés dans une solution de toluène (Sigma Aldrich, qualité Chromasolv, 99,9 %) de concentration $c = 10 \text{ mM}$ pendant 2 min ¹⁷. Les fluororalkylethiols (Sigma Aldrich, PFHT 97%, PFDT 96%) sont aussi déposés par trempage dans une solution d'éthanol (Sigma Aldrich, 99,8%) de concentration $c = 3 \text{ mM}$ pendant 48 h ¹⁸. Suite au traitement, les substrats sont rincés au solvant de greffage puis séchés au flux d'air sec et stockés sans précaution particulière.

L'influence de ces SAMs sur le travail de sortie de l'électrode Au a été mesurée à l'aide de la spectroscopie UPS, technique détaillée en annexe 2. Les échantillons sont préparés de la manière suivante : une couche de 150 nm d'or sur un substrat de silicium nu ($\text{Si n}^+ / \text{SiO}_2$ (200 nm)) est déposée par évaporation thermique suivi du greffage des SAMs.

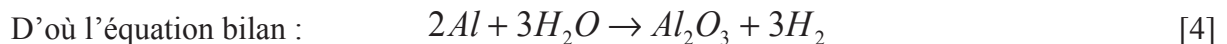
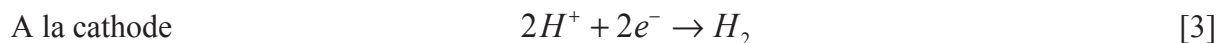
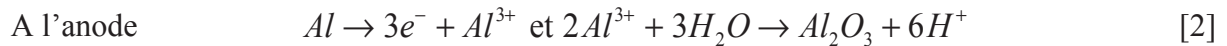
3.4 Diélectrique de grille

Dans le cas de transistors réalisés sur substrats Si, rappelons que nous travaillons sur des structures commerciales dans lesquelles le diélectrique, SiO₂, a été déposé par oxydation sèche. Nous détaillerons dans le Chapitre 5 les raisons qui nous ont poussés à travailler sur des substrats de verre. Dans ces dispositifs, le diélectrique de grille est de l'oxyde d'aluminium, Al₂O₃, obtenu par anodisation de l'électrode d'aluminium déposée sous vide.

3.4.1 Croissance Al₂O₃

3.4.1.1 Méthode de l'anodisation

L'anodisation est basée sur l'électrolyse de l'eau. Le substrat est placé à l'anode (oxydation) et la cathode (réduction) est, dans notre cas, en platine. Les réactions d'oxydo-réduction sont détaillées ci-dessous.



La solution d'électrolyse est une solution d'acide citrique de concentration $c = 0,01$ M. Au fur et à mesure de la croissance de l'oxyde d'aluminium, la densité de courant de $0,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ est maintenue constante en appliquant une tension croissante jusqu'à 30 V^{19} . A la fin de l'anodisation, la tension est maintenue à 30 V et une chute de courant exponentielle

est observée et arrêtée à 0,008 mA. Les substrats sont ensuite recuits pendant 1 heure à 150 °C à l'air afin d'éliminer les traces de solvants et d'humidité résiduelles.

3.4.1.2 Méthode de mesure d'épaisseur par RBS

L'analyse nucléaire RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) est utilisée pour caractériser la composition, l'épaisseur ou la densité de couches minces. Cette technique est basée sur l'interaction entre des particules légères (${}^4\text{He}^+$) et les atomes de la cible à analyser. La Figure 3-11 décrit la cinématique d'une diffusion Rutherford.

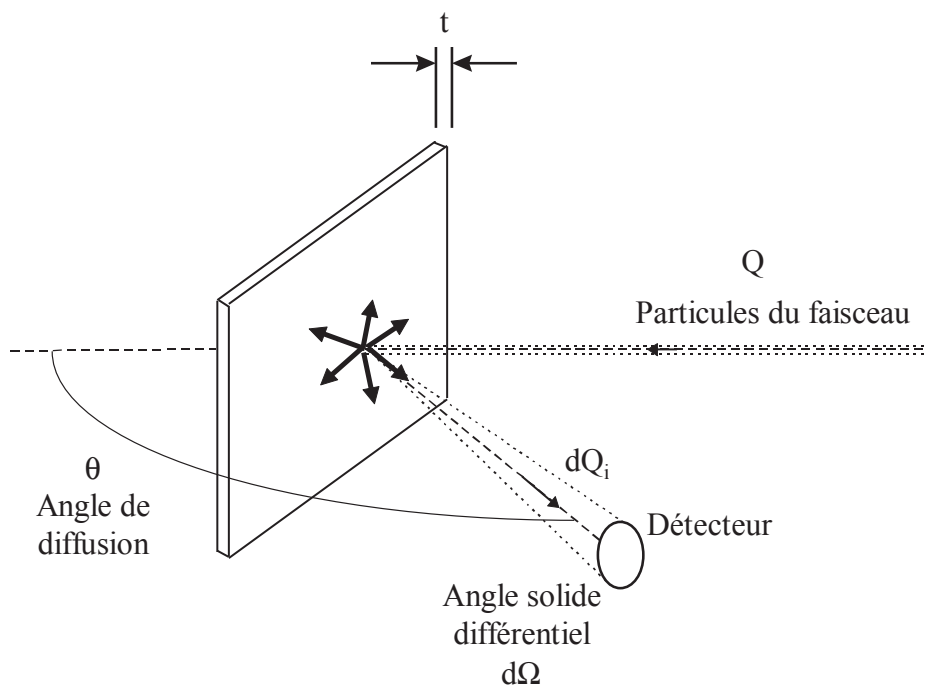


Figure 3-11 : Schéma simplifié d'une expérience de diffusion Rutherford.

➤ Identification des constituants

Considérons la diffusion élastique d'un projectile de masse M_0 , de numéro atomique Z_0 et d'énergie E_0 par un atome "i" de masse M_i et de numéro atomique Z_i . L'angle de diffusion

est θ dans le système du laboratoire. L'énergie E_i de la particule rétrodiffusée par l'atome "i" est reliée à l'énergie incidente E_0 par le facteur cinématique K_i tel que :

$$E_i = K_i E_0 \quad [5]$$

$$K_i = \left[\frac{(M_i^2 - M_0^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_0 \cos \theta}{M_0 + M_i} \right]^2 \quad [6]$$

Pour θ , M_0 et E_0 donnés et connaissant l'énergie de la particule rétrodiffusée E_i , on peut déterminer la masse de l'atome diffusant.

➤ Pouvoir d'arrêt

Lorsqu'une particule chargée pénètre dans un matériau, elle est soumise à des interactions coulombiennes avec les électrons de valence de l'atome cible. Ces interactions se traduisent par un freinage quasi-continu et une perte d'énergie de la particule. Le trajet parcouru par une particule ${}^4\text{He}^+$ rétrodiffusée à une profondeur x et reçue par le détecteur est représenté par la Figure 3-12.

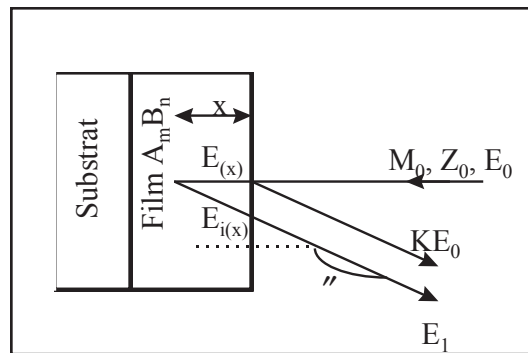


Figure 3-12 : Schéma du trajet d'une particule rétrodiffusée à une profondeur x dans une couche d'un matériau $A_m B_n$ donné.

L'énergie E_{i1} de la particule après rétrodiffusion à une profondeur x s'écrit, en fonction de E_0 , K_i et dE/dx

$$E_{i1} = K_i \left[E_0 - \int_0^x \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{aller}} dx \right] - \left[\int_0^{x/\cos\theta} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{\text{retour}} dx \right] \quad [7]$$

Pour des particules d'énergie comprise entre 0,4 et 4 MeV, les pouvoirs d'arrêt des éléments du tableau de Mendeleïev ont été consignés dans des tables semi-empiriques proposées par Ziegler et Chu²⁰.

Dans notre étude, nous cherchons à déterminer l'épaisseur d' Al_2O_3 déposée au cours de l'anodisation. Celle-ci dépend de la tension appliquée (cf § 3.4.4). Grâce à la relation [7], les épaisseurs d' Al_2O_3 déposées en fonction de la tension appliquée durant l'anodisation ont ainsi pu être extraites (Figure 3-13 et Figure 3-14). Les mesures par RBS ont été effectuées au CENBG (Centre d'études nucléaires de Bordeaux Gradignan). Les particules sondes sont des ions $^4\text{He}^+$ dont l'énergie est de 2 MeV.

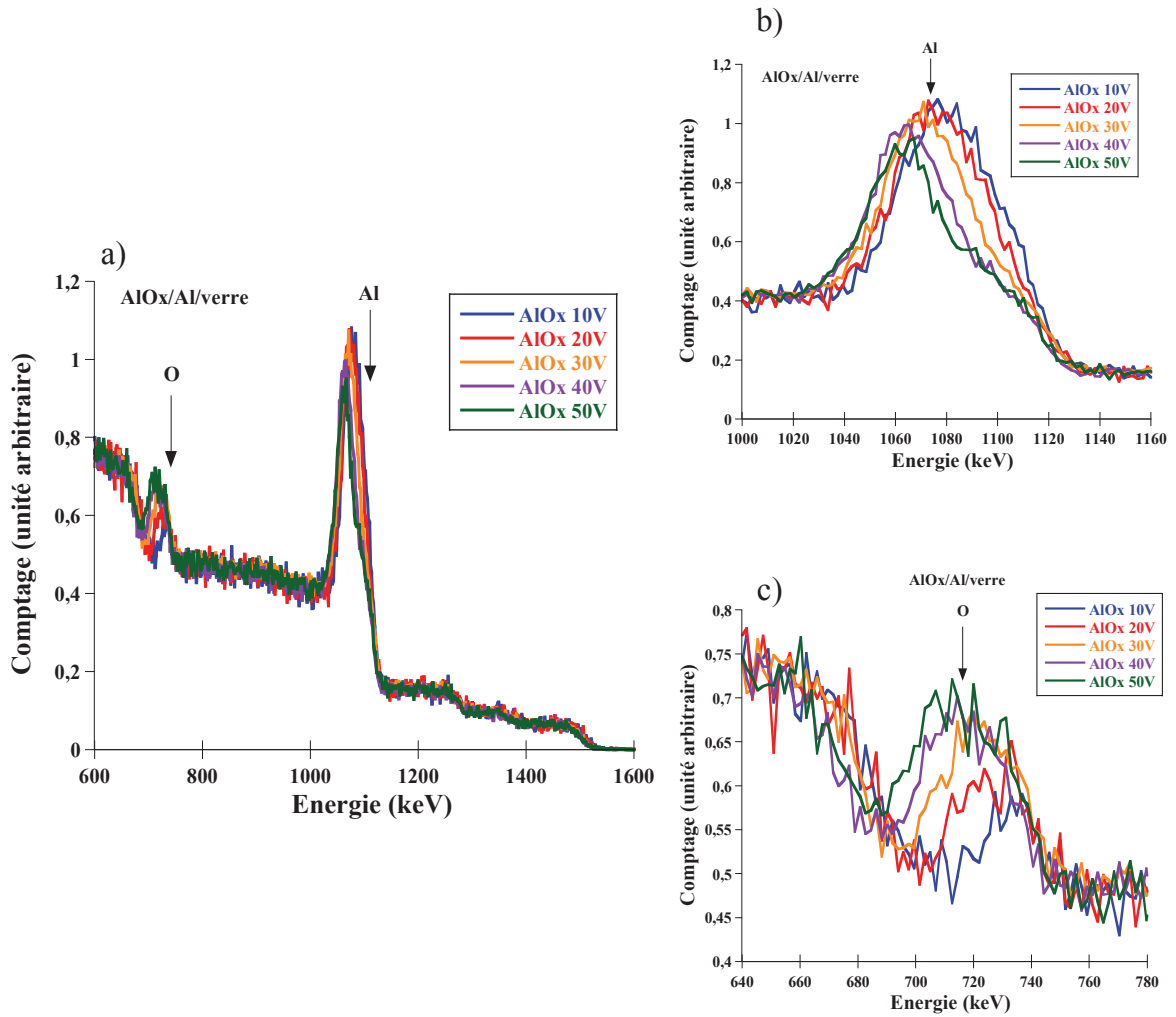


Figure 3-13 : a) Spectres RBS de différentes épaisseurs de couches d' Al_2O_3 en fonction de la tension appliquée b) Zoom sur le pic de l'aluminium. c) Zoom sur le pic d'oxygène. L'évolution de leur position en fonction de la tension appliquée lors de l'anodisation est nettement visible sur les spectres RBS.

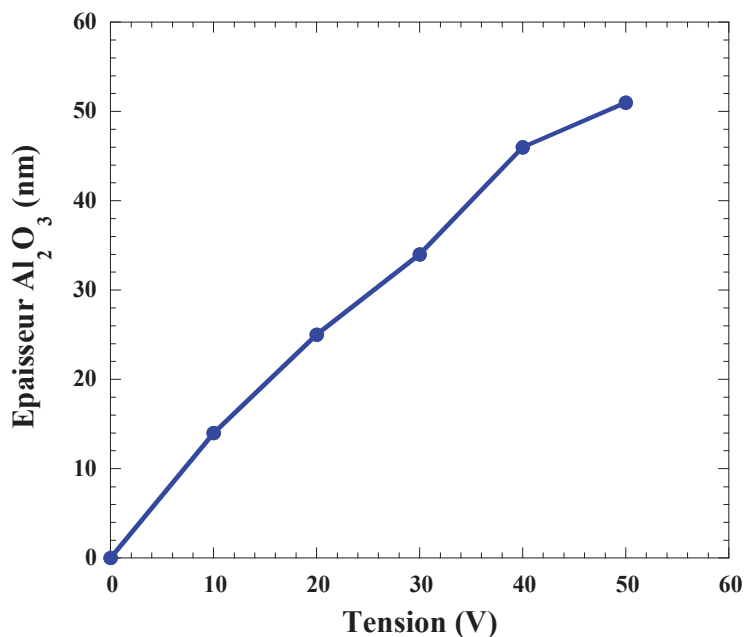


Figure 3-14 : Épaisseur de Al₂O₃ en fonction de la tension appliquée lors de l'anodisation.

Dans les conditions détaillées précédemment (cf § 3.4.1.1), le taux d'anodisation est de 1,3 nm/V¹⁹. Pour une tension de 30 V, l'épaisseur mesurée est de 35±5 nm (Figure 3-14), ce qui est proche de l'épaisseur attendue de 40 nm. Les incertitudes proviennent de la résolution du détecteur, de la densité de l'Al₂O₃, non connue, et évaluée à la densité du saphir ainsi que de l'erreur d'ajustement de la courbe expérimentale lors de la simulation.

3.4.2 Modification du diélectrique par des SAMs

Le contrôle de la surface du diélectrique est crucial dans la recherche d'un transport optimal des charges (cf § 2.3.1.2). En effet, une rugosité prononcée ainsi qu'une tension de surface élevée peuvent induire des défauts cristallographiques dans la couche active au détriment du transport des charges. De plus, une densité élevée de dipôles en surface (définie comme la rugosité énergétique dans notre étude), comme c'est le cas pour le SiO₂, constitue un facteur limitant. Enfin, dans le but de travailler à basse tension, une forte capacité du diélectrique est requise. Nous verrons comment les SAMs peuvent améliorer les propriétés de surface du diélectrique mais également autoriser un travail à basse tension. Les processus de

greffage des SAMs sur différents types de diélectrique seront ensuite exposés. Enfin, les raisons expliquant le choix des SAMs utilisés pour cette étude seront abordées.

3.4.2.1 Etat de l'art sur la modification du diélectrique

3.4.2.1.1 Influence sur les rugosités

La rugosité tant topologique qu'énergétique perturbe le bon fonctionnement des transistors (cf § 2.3.1.2.1). Dans le but de réduire ces rugosités, des SAMs ont été utilisés pour former des couches compactes et ordonnées assurant une meilleure interface semi conducteur/diélectrique. D'une part, le traitement du diélectrique par des SAMs permet de réduire la rugosité²¹. D'autre part, une étude de McDermott et coll.²² a mis en évidence la diminution de la pente sous le seuil et de la tension seuil suite à une fonctionnalisation du SiO₂ par des SAMs dont le groupement d'accrochage est constitué d'acide phosphonique (ce type de SAMs est décrit dans la section 3.4.2.2). Dans le cas de l'octadecylphosphonate, la pente sous le seuil et la tension seuil sont réduites. Ces améliorations sont attribuées à la réduction de la densité de pièges présents en surface. Le rôle des SAMs de type silane, tel que l'OTS (octadecyltrichlorosilane), dans l'amélioration du transport des charges a également été démontré. Une densité de pièges réduite d'un facteur 2 a été observée dans le cas de la fonctionnalisation du SiO₂ par OTS²³. Cet effet est communément attribué à l'élimination des groupes hydroxyles²⁴ par le greffage de SAMs (cf § 3.4.2.2). Les SAMs, offrant une surface non polaire, conduisent à une faible densité des pièges à l'interface avec le pentacène. Cette modification de la polarité de surface peut être évaluée par la mesure de la composante polaire de l'énergie de surface γ^p déterminée par la technique d'angle de contact que nous détaillerons plus loin (cf § 4.1.1.2.2). Une augmentation de la mobilité ainsi que la diminution de la tension seuil et de la pente sous le seuil sont attribuées à la réduction de la densité de pièges à l'interface favorisant ainsi le transport des charges. Ces améliorations ont été observées dans le cas de transistors à base de pentacène et pour de nombreux types de SAMs tels que HMDS (Hexamethyldisilazane)²⁵, des SAMs de type acide phosphonique²⁶ et l'OTS²⁷ permettant d'atteindre des mobilités de 1,25 cm²/Vs²⁷.

3.4.2.1.2 Influence sur la capacité

Une capacité importante est recherchée pour la réalisation de dispositifs basse tension (cf § 2.3.1.2.2). Les diélectriques à forte constante diélectrique permettent d'obtenir les fortes capacités désirées mais sont sources de pièges surfaciques générant des instabilités (hystérésis). Les SAMs sont un moyen de réduire la rugosité énergétique et d'améliorer l'interface semi conducteur/diélectrique. Il semblerait qu'un isolant composé d'une couche d'un diélectrique « classique » de type oxyde (à forte constante diélectrique) renforcée par une couche de SAMs permettrait de combiner les avantages de chacun. D'une part, le matériau à forte permittivité favoriserait l'obtention d'une capacité surfacique élevée et d'autre part, les SAMs ou les polymères à faible permittivité permettraient d'améliorer la qualité de l'interface en minimisant le désordre énergétique et en favorisant une croissance 2D du semi conducteur. Dans ce type de traitement du diélectrique par des SAMs, la capacité totale diminue mais reste du même ordre de grandeur que la capacité de la couche d'oxyde. En effet, la capacité totale C_{tot} est reliée aux capacités des deux couches, C_{oxyde} et C_{SAM} , par la relation suivante :

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{oxyde}} + \frac{1}{C_{SAM}} \quad [8]$$

Sachant que la capacité dépend de la permittivité relative du matériau ϵ_r , de son épaisseur e (voir équation [8] du chapitre 2) et que l'épaisseur des SAMs est de l'ordre du nm, la capacité totale sera prédominée par la capacité de la couche d'oxyde.

Une forte capacité peut également être obtenue par l'utilisation de SAMs en guise de diélectrique de grille. En effet, malgré une permittivité diélectrique faible, leur épaisseur, de l'ordre du nm, permet de réaliser un diélectrique à forte capacité. Le groupe de D. Vuillaume²⁸ a été le premier à explorer cette voie. Les SAMs utilisés étaient des alkyltrichlorosilanes avec un groupement carboxylique (-COOH) comme groupement de tête. Les transistors ainsi réalisés, avec des longueurs de canal de 30 nm, présentaient une tension seuil de -1,3 V, une pente sous le seuil de 0,35 V/décade et un rapport I_{on}/I_{off} de 10^4 . Par la suite, de meilleurs résultats ont été obtenus par d'autres groupes (Figure 3-15). Ainsi, une pente sous le seuil de 100 mV/décade, une tension seuil de -1,5 V et un rapport I_{on}/I_{off} de 10^6

ont été obtenus en greffant un SAMs de type trichlorosilane (2,5 nm) sur une grille en silicium²⁹.

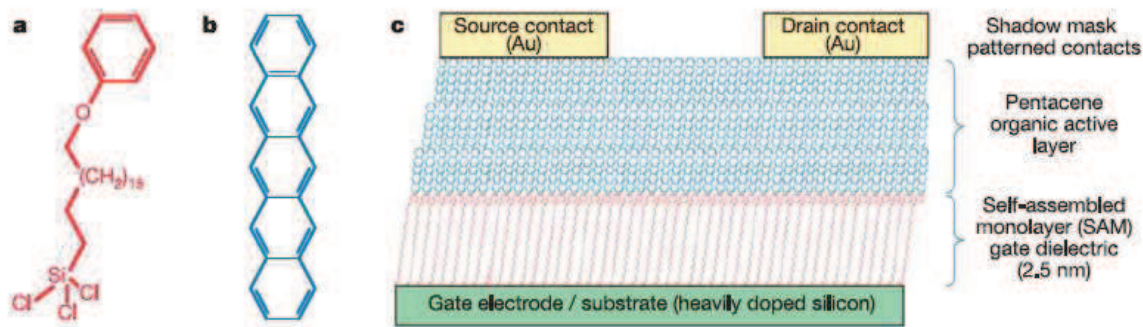


Figure 3-15 : Structure chimique du PhO-OTS (18-phenoxyoctadecyl)trichlorosilane (a), du pentacène (b). Section d'un OFET à base de pentacène avec un SAM PhO-OTS comme diélectrique (d'après Halik et coll. 2004²⁹).

Bien que l'utilisation des SAMs en tant que diélectrique unique permette une amélioration des performances, leur fiabilité n'est pas optimale puisqu'une variation des résultats est souvent observée sur des échantillons d'une même série et il est difficile de reproduire les expériences. Cette dispersion peut s'expliquer de deux façons. D'une part, les conditions de dépôt (humidité, température) influencent fortement la qualité de la monocouche (homogénéité, taux de couverture du substrat, caractère monocristallin). Ce point sera discuté plus amplement dans la section 3.4.2.3. D'autre part, la surface à couvrir (canal de longueur L) est extrêmement grande par rapport à la taille des molécules, ce qui augmente la difficulté.

3.4.2.1.3 Influence sur l'énergie de surface

Les SAMs, sont constitués d'un groupement d'accroche, généralement de type trichlorosilane (SiCl_3) dans le cas d'un greffage sur SiO_2 , et d'un groupement de tête dont on peut choisir les caractéristiques (la structure des SAMs est détaillée dans la section 3.4.2.2).

L'intérêt des SAMs est donc de pouvoir moduler les propriétés de la surface traitée en jouant sur le groupement de tête. Dans notre cas, une surface à faible énergie est requise pour une croissance optimale du pentacène (cf § 2.3.1.2.3). La nature du groupement de tête ainsi que la longueur de la chaîne³⁰ influencent l'énergie de surface de la monocouche. Ainsi, des groupements de tête de type $-CH_3$ ou $-CF_3$ permettent de diminuer l'énergie de surface du SiO_2 de $\gamma_s = 61,4 \text{ mJ.m}^{-2}$ à 28 mJ.m^{-2} ³¹ ou 6 mJ.m^{-2} ³² respectivement.

3.4.2.2 Processus de greffage

Avant toute réaction chimique, le nettoyage du substrat est une étape indispensable. Le protocole suivi est détaillé ci-dessous (Figure 3-16).

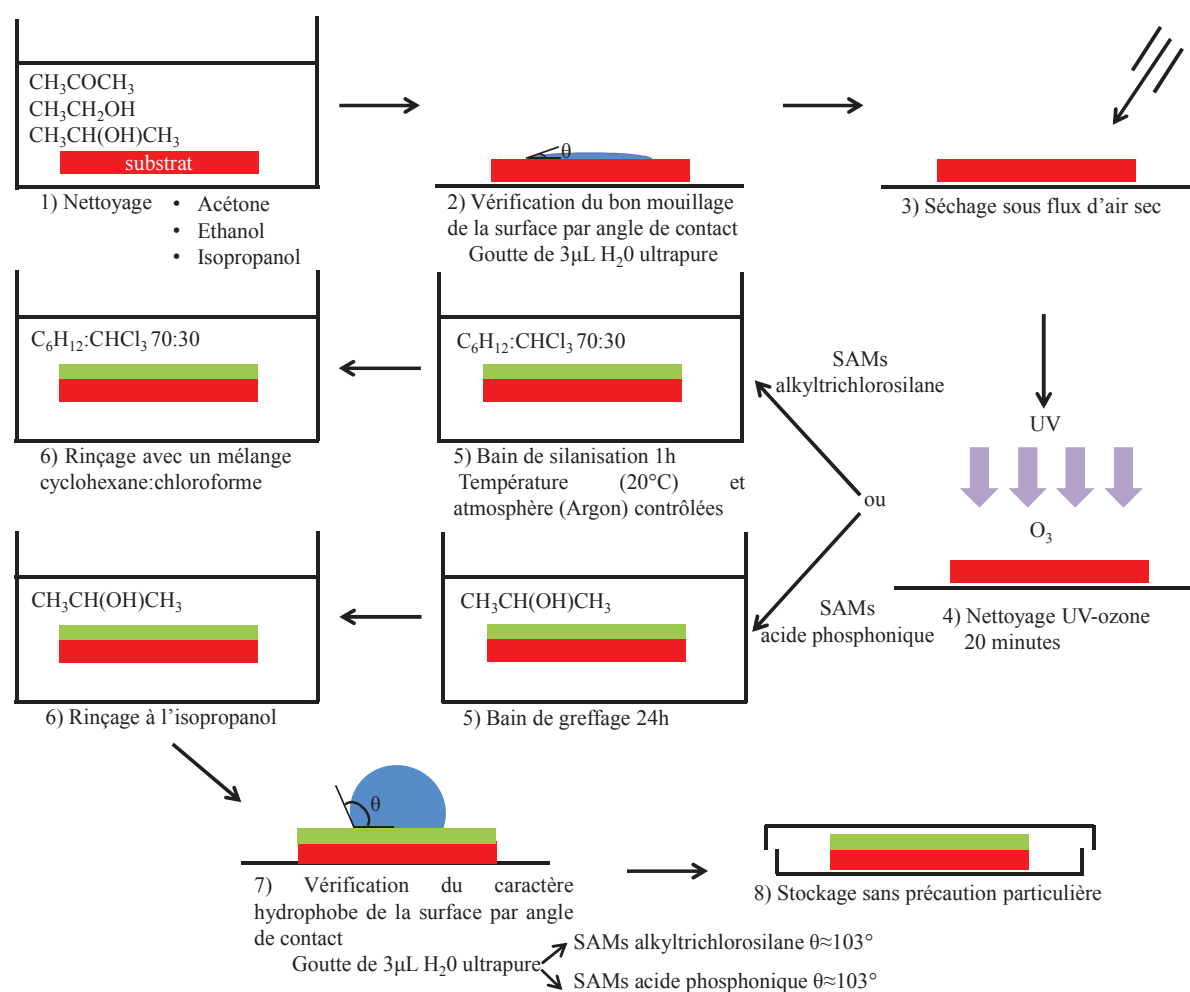


Figure 3-16: Présentation schématique du protocole de nettoyage (étapes 1-4) puis du greffage de SAMs alkytrichlorosilane ou de SAMs acide phosphonique (étape 5).

Le substrat est débarrassé de la couche protectrice grâce à un triple rinçage acétone/éthanol/isopropanol (étape 1). Comme précisé plus haut (cf § 3.1.1), les transistors utilisés sont des substrats commerciaux de silicium dopé n^+ ($[P] \sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) sur lesquels ont été déposés par oxydation sèche 200 nm de SiO_2 d'oxyde de grille. Les électrodes drain/source sont également déposées suivant des motifs inter-digités. Afin d'éliminer les composants organiques résiduels, l'échantillon est placé dans une enceinte UV-ozone (étape 4). Dans cette enceinte, un rayonnement UV à 184,9 nm conduit à la formation d'espèces très oxydantes comme l'oxygène atomique et l'ozone après absorption du rayonnement par le dioxygène. Un deuxième rayonnement à 253,7 nm est absorbé par l'ozone et les hydrocarbures conduisant à la formation d'impuretés excitées. Celles-ci réagissent avec l'oxygène atomique et l'ozone pour former des molécules volatiles (CO_2 , H_2O ,...) (Figure 3-17).

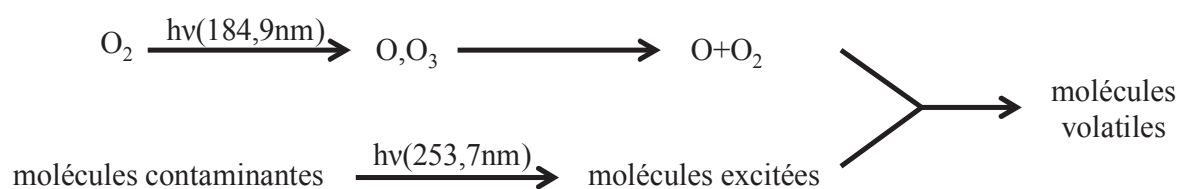


Figure 3-17: Résumé schématique de l'action du rayonnement UV sur la surface du substrat.

Enfin, immédiatement après le nettoyage UV-ozone vient le greffage des SAMs (étape 5). Le point commun des molécules utilisées pour former les SAMs est leur caractère amphiphile. Elles sont généralement constituées d'un groupement d'accroche fonctionnel hydrophile et d'un groupement de surface hydrophobe tous deux reliés par une chaîne alkyle ($-(\text{CH}_2)_n-$) ou fluorée ($-(\text{CF}_2)_n-$) (Figure 3-18).

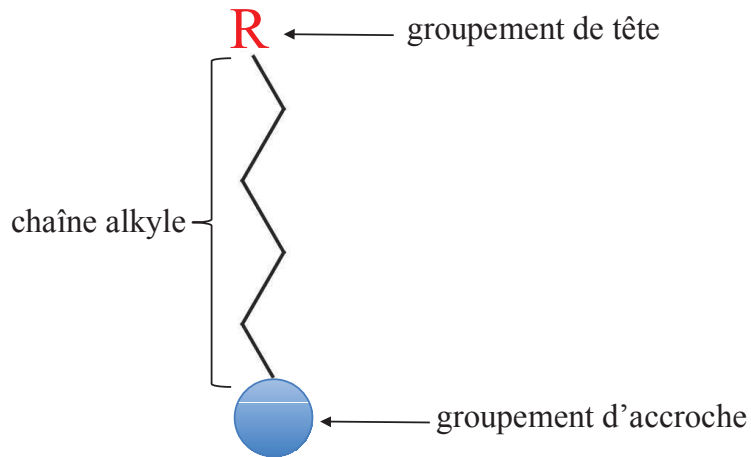


Figure 3-18 : Structure schématique d'une SAM.

Il existe deux grandes familles de SAMs pour le traitement d'oxyde : les *silanes* et les *acides phosphoniques* (Figure 3-19). Les silanes comportent 3 sous-groupes dont les groupements d'accroche varient sensiblement : les trichlorosilanes, les triméthoxysilanes et les triméthylsilyles. Les groupements d'accroche sont spécifiques de la surface à traiter. Ainsi, le greffage de SAMs sur les surfaces d'oxyde de silicium est facilité par des groupements d'accroche de type silane³³ alors que les acides phosphoniques sont privilégiés dans le traitement d'oxyde de métal^{34,35}, comme Al_2O_3 .

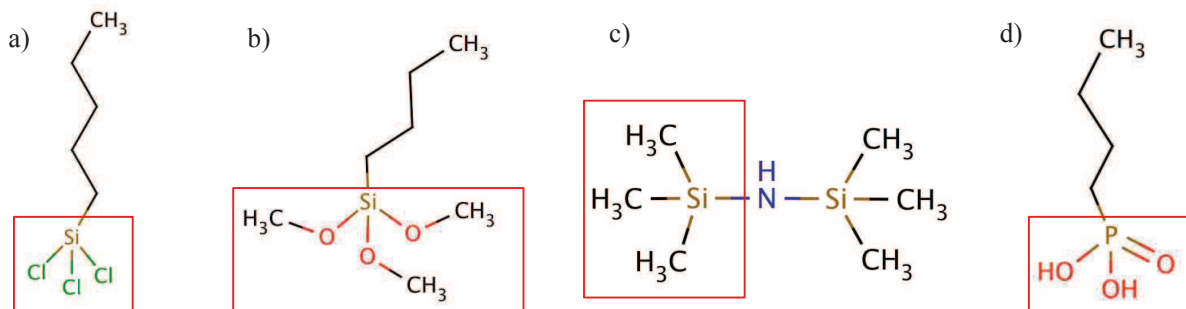


Figure 3-19 : Type de groupements d'accroche (encadrés) dans le cas des silanes (a-c) et dans le cas des acides phosphoniques(d). On peut distinguer 3 sous groupes dans les SAMs de type silane : a) les trichlorosilanes, b) les triméthoxysilanes et c) les triméthylsilyles.

Dans le cas des silanes, bien que leurs groupements d'accroche diffèrent, la voie de greffage est sensiblement la même. Dans le cas de greffage d'alkyletrichlorosilane, ce

processus s'appelle la silanisation qui peut se décomposer en 4 étapes : la physisorption, l'hydrolyse, la réticulation et le greffage covalent (Figure 3-20). Le substrat de silicium recouvert d'une couche d'oxyde est soigneusement nettoyé (Figure 3-16) afin de créer en surface des groupements $-OH$ indispensables à un bon greffage³⁶. La présence de ces groupements rend la surface hydrophile ce qui explique la présence d'une fine couche d'eau (10 Å) formée naturellement. Les molécules de silane mises en présence du substrat vont spontanément venir positionner leur groupement d'accroche hydrophile sur la couche d'eau tandis que la chaîne alkyle hydrophobe reste en solution. C'est la physisorption (Figure 3-20-a). La couche d'eau hydrolyse ensuite les groupements $SiCl_3$ pour former une tête très polaire trihydrosiloxane ($-Si(OH)_3$). Cette étape, l'hydrolyse, s'accompagne d'un dégagement d'acide chlorhydrique (HCl) (Figure 3-20-b). La présence d'une fine couche d'eau favorise la mobilité planaire des molécules qui se rapprochent les unes des autres ce qui permet la réaction de condensation entre molécules voisines. Des liaisons covalentes Si-O-Si se créent entre les molécules formant un « tapis » moléculaire 2D avec dégagement d'eau (Figure 3-20-c). La même réaction de réticulation se produit entre le substrat et le film formé. Une monocouche de silane greffée de façon covalente est obtenue sur la surface de SiO_2 . Néanmoins, des défauts de structure peuvent apparaître en raison, d'une part, de la répartition aléatoire des groupements $-OH$ à la surface de l'oxyde et d'autre part, de l'encombrement stérique des groupements silane ne permettant pas toujours la création de la liaison Si-O-Si (Figure 3-20-d).

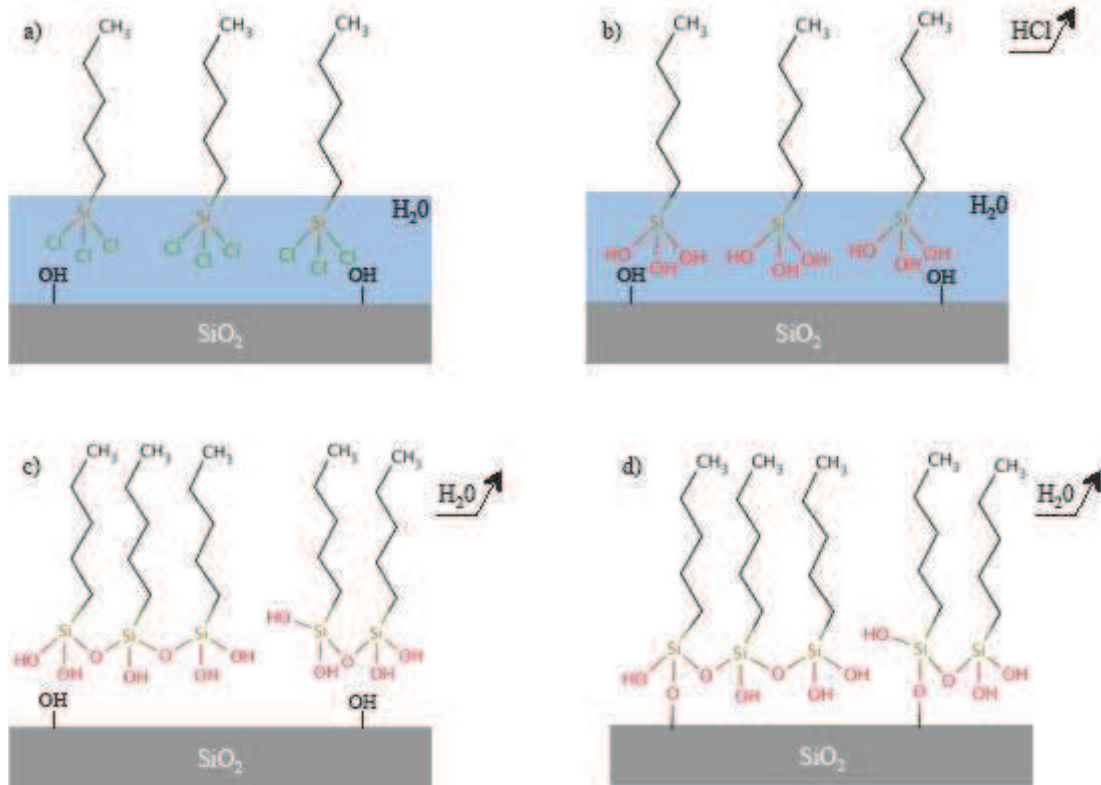


Figure 3-20 : Les 4 étapes de la silanisation selon le modèle proposé par Brzoska et coll.³⁶ a) la physisorption, b) l'hydrolyse, c) la réticulation et d) le greffage covalent.

Les triméthoxysilanes ont un mode de greffage très similaire aux trichlorosilanes^{37,38}. L'hydrolyse de la tête d'accroche conduit à un dégagement de méthanol (Figure 3-21). Les étapes suivantes, la réticulation et le greffage covalent, sont les mêmes que pour le greffage de trichlorosilanes et conduisent au même type de monocouche. En revanche, les triméthoxysilanes étant moins réactifs que les trichlorosilanes, le temps nécessaire au greffage est généralement plus long³⁰.

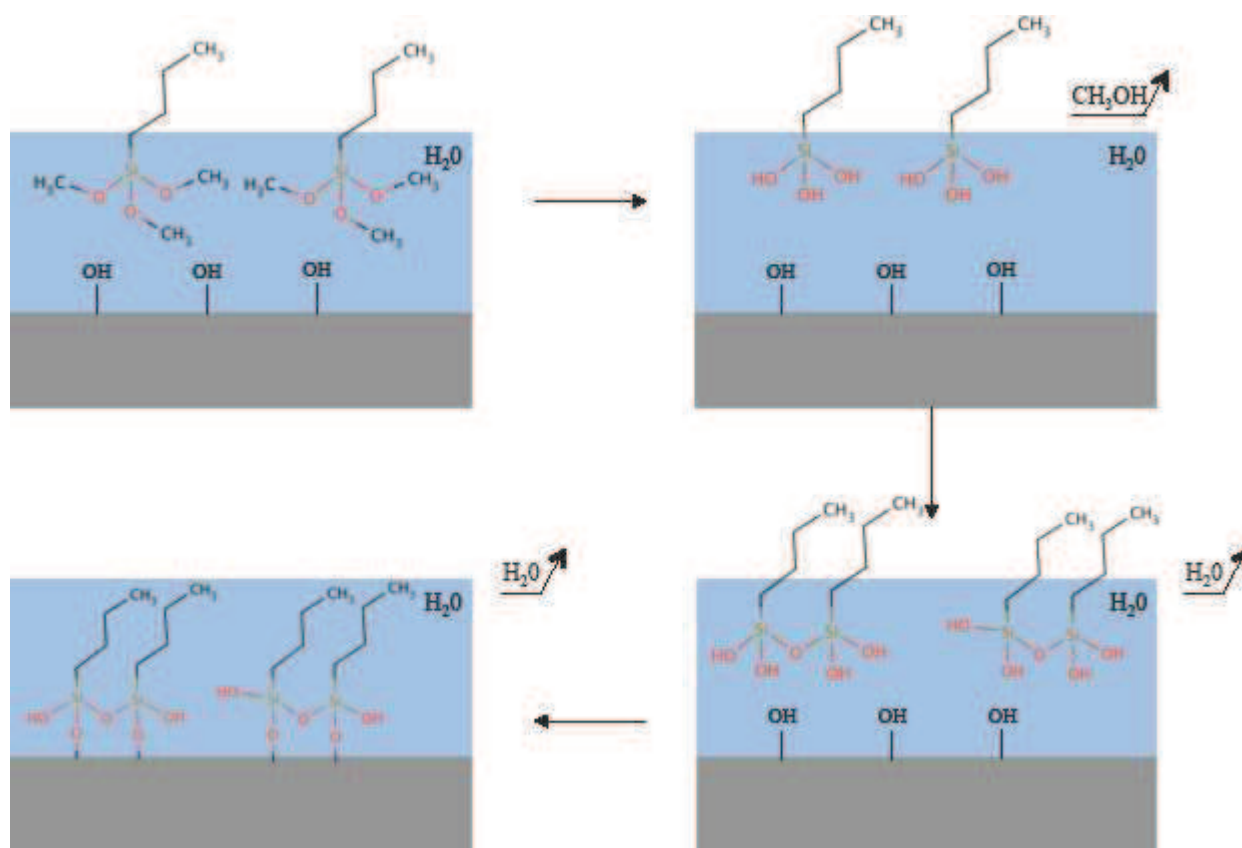


Figure 3-21 : Représentation schématique du mode de greffage des triméthoxysilanes. L'hydrolyse du groupement de tête est suivie d'un dégagement de méthanol. Les étapes 3 et 4 sont similaires au greffage de trichlorosilanes.

Les SAMs de type triméthylsilyle, tel que le HMDS, ont un mode de greffage différent, bien que basé sur la réaction avec les groupes hydroxyles en surface. La réaction du HMDS avec les hydroxyles en surface (Figure 3-22) entraîne le greffage d'une partie de la molécule et la formation d'un groupe $\text{Si}(\text{Me}_3)\text{-NH}_2$. L'interaction entre les groupes NH_2 et OH conduit au greffage du groupe $\text{Si}(\text{Me}_3)$ sur la surface, suivi d'un dégagement de méthane. Ce processus d'accrochage du HMDS à la surface d'un oxyde est simplifié, la réaction complète ainsi que les différents produits formés sont détaillés dans plusieurs études^{39,40}.

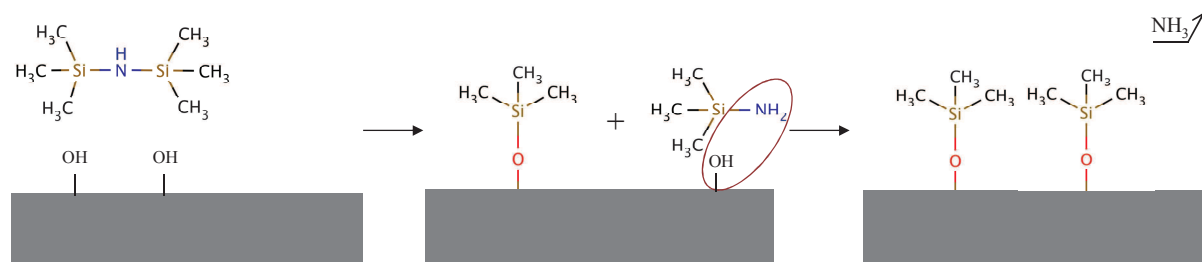


Figure 3-22 : Principe de greffage d'un SAMs type trimethylsilyle sur une surface d'oxyde.

Dans le cas de modification de surfaces d'oxydes autres que le SiO_2 , notamment pour les substrats d'alumine, on utilise plutôt des SAMs dont le groupement d'accroche est un acide phosphonique. Dans ce cas, le greffage se fait par réaction de condensation acide-base dont le modèle est présenté Figure 3-23⁴¹. La molécule réagit dans un premier temps avec les groupements hydroxyles (-OH) de la surface pour former le complexe condensé (-P-O-Al) (Figure 3-23.a-b). Cette interaction conduit à un dégagement d'eau. L'addition d'un ion hydrogène H_3O^+ (provenant d'un groupement hydroxyle) permet la réaction du groupement oxygène phosphorylé (-P=O) avec un troisième groupement hydroxyle (Figure 3-23-c). Cette interaction mène à la fonctionnalisation de la surface d'oxyde d'aluminium avec dégagement d'eau (Figure 3-23-d).

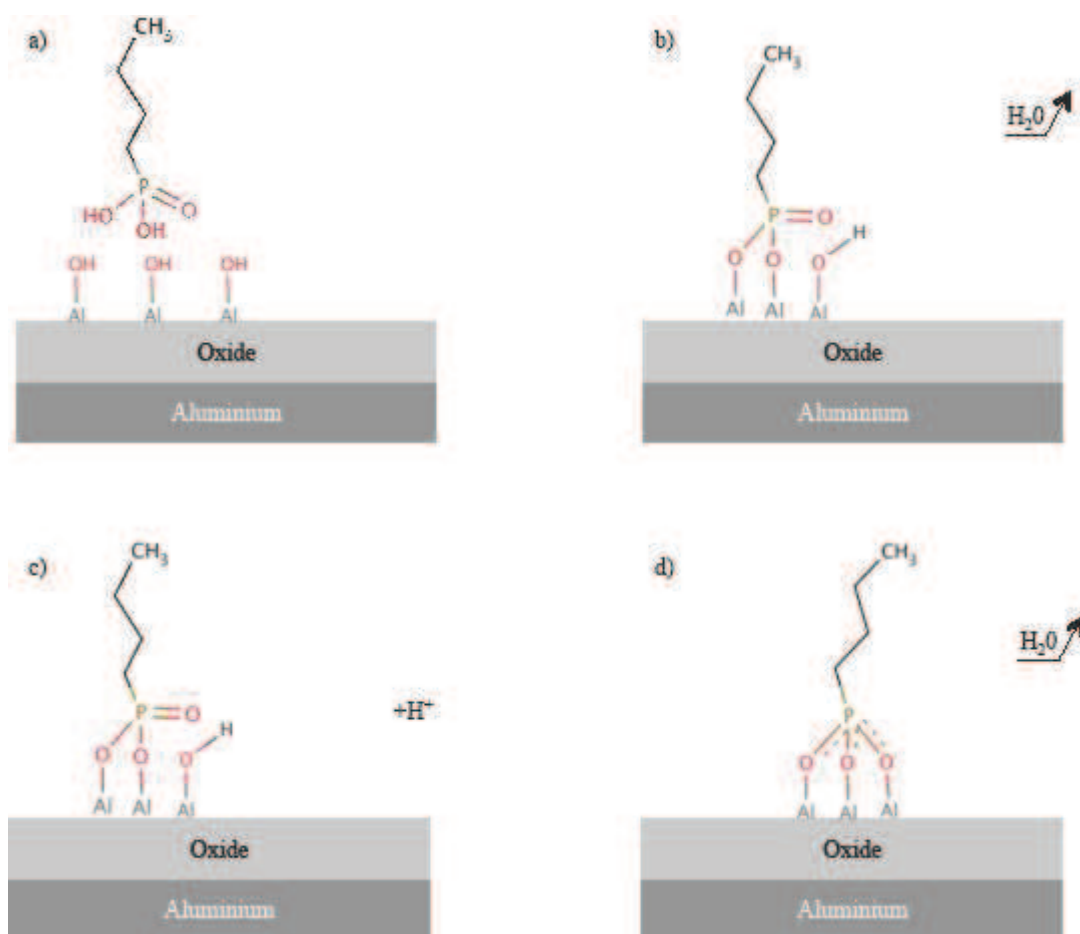


Figure 3-23 : Modèle de réaction de condensation acide-base d'un SAMs de type acide phosphonique avec une surface d'oxyde d'aluminium. Cette réaction peut se décomposer en 4 étapes : a) réaction des groupements hydroxyles de la surface d'oxyde avec le groupement d'accroche, b) formation du complexe condensé, c) réaction de condensation en présence d'acide et d) greffage du groupement acide phosphonique avec dégagement d'eau (d'après Hector et coll. 2001 ⁴¹)

L'organisation des chaînes alkyles ou fluorées ainsi que la densité de la couche semble dépendre de la longueur de la chaîne. L'arrangement des chaînes alkyles est dominé par les forces de Van der Waals. Plus la longueur de la chaîne est importante, plus les forces de cohésion imposent une configuration *all-trans* (Figure 3-24) des molécules conduisant à une monocouche dense, ordonnée avec une faible rugosité de surface^{42,43}. Cependant des défauts peuvent apparaître pour des longueurs de chaîne importantes^{44,45,46}.

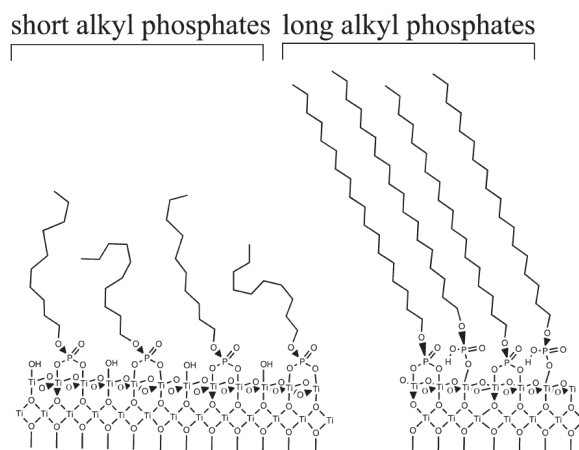


Figure 3-24 : Représentation schématique de la structure des SAMs de type acide phosphonique greffées sur TiO_2 pour une chaîne alkyle courte ($C = 10$) et longue ($C = 18$)⁴². Une configuration *all-trans* est observée dans le cas d'une longue chaîne alkyle.

Les SAMs sont liés par liaison covalente à la surface, leurs résistances mécanique et chimique sont donc importantes^{47,48}. Le stockage des couches greffées ne nécessite alors pas de précaution particulière, un rinçage au solvant de greffage est néanmoins requis afin d'éliminer toutes traces de résidus éventuels.

3.4.2.3 Influence des conditions de dépôt

La qualité du greffage, c'est-à-dire l'homogénéité de la couche de SAMs ainsi que sa rugosité, dépend de plusieurs facteurs : la préparation de la surface, le type de solvant utilisé et les conditions de dépôt, notamment le taux d'humidité de la solution.

Comme indiqué précédemment, les groupes hydroxyles en surface servent de sites d'accroche pour les SAMs. Un nombre élevé de ces groupements favorise une couverture totale de la surface, un traitement UV-ozone de la surface avant le greffage est donc nécessaire.

3.4.2.3.1 Influence du solvant

Le type de solvant, plus particulièrement la constante diélectrique du solvant, utilisé influe sur le taux et la qualité de couverture de la couche de SAMs. Nie et coll.^{49,50} ont reporté des comportements différents des SAMs acide phosphonique dépendant de la polarité du groupement d'accroche et de la constante diélectrique du solvant utilisé. En effet, le greffage des SAMs est basé sur la forte interaction du groupement d'accroche (hydrophile) avec la surface et de la solubilité du groupement de surface (hydrophobe) dans le solvant. Dans le cas d'un solvant à permittivité diélectrique supérieure à 5, l'interaction de la tête d'accroche est plus forte avec le solvant et perturbe le greffage sur la surface (Figure 3-25-a). A l'inverse, une permittivité diélectrique inférieure à 3 entraîne la formation de micelles inverses conduisant à une couverture partielle et inhomogène de la surface ainsi qu'à la présence d'agrégats sur la surface (Figure 3-25-b). L'étude sur des SAMs de type triméthoxysilane du groupe de Z. Bao⁵¹ a montré que l'utilisation de solvants dont la constante diélectrique est inférieure à 3 ou supérieure à 5 nuisait à un greffage homogène. En effet, dans ce cas, les SAMs se greffent sur la surface en multicouches entraînant une rugosité élevée. Les SAMs de type trichlorosilane ayant les mêmes structures moléculaires que les SAMs de type acide phosphonique, c'est-à-dire un groupement d'accroche polaire et une chaîne alkyle apolaire, les mêmes mécanismes s'appliquent.

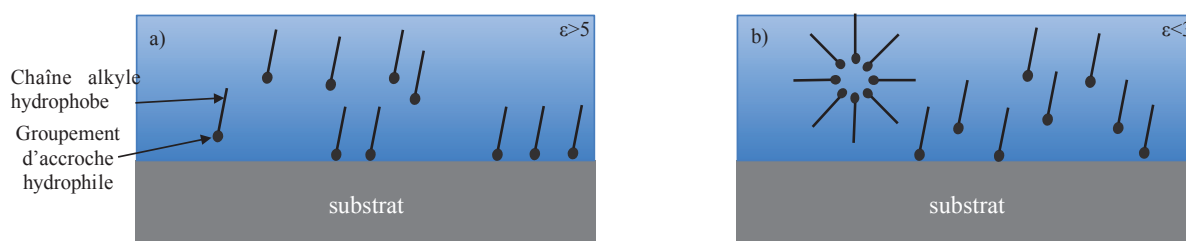


Figure 3-25 : Schéma illustrant l'influence de la constante diélectrique du solvant sur le greffage des SAMs. a) sur la figure de gauche ($\epsilon_r > 5$), l'interaction avec le solvant est favorisée limitant le greffage sur la surface. b) sur celle de droite ($\epsilon_r < 3$), la formation de micelles inverses induit une mauvaise couverture et une rugosité élevée de la surface.

3.4.2.3.2 Influence de l'humidité

La teneur en eau de la solution est également un paramètre influant de façon notoire la qualité de la couche^{52,53,54,55}. Le mécanisme de greffage des trichlorosilanes expliqué plus haut (cf § 3.4.2.1) suppose que l'eau adsorbée en surface du substrat est nécessaire non seulement à l'hydrolyse mais également à la diffusion des molécules. Tripp et coll. ont montré que le greffage de trichlorosilanes sur un substrat d'oxyde de silicium déshydraté (sans molécules d'eau adsorbées) était incomplet⁵⁶. Il faut alors distinguer les molécules d'eau adsorbées à la surface du substrat nécessaires à un greffage efficace et les molécules d'eau en solution néfastes à un greffage de bonne qualité (taux de couverture, rugosité, cristallinité). Dans un environnement « sec » ($c(\text{H}_2\text{O}) < 50 \text{ mM}$ en solution), la croissance de la couche de SAMs se déroule en 4 étapes précisées plus haut (cf § 3.4.2.1). Au cours de la croissance du film, les molécules d'OTS privilégient l'interaction avec les molécules OTS déjà greffées sur la surface comblant ainsi les vides de la monocouche⁵⁷ (Figure 3-26-a). L'épaisseur de la couche de SAMs aux différents stades de croissance est stable et correspond à l'épaisseur d'une molécule. Sagiv suggère que dans le cas où l'hydrolyse ne peut se faire qu'à la surface du substrat, là où l'eau est présente, et avec des molécules individuelles, une seule monocouche se forme⁵⁸. En revanche, dans le cas d'un environnement humide ($c(\text{H}_2\text{O}) > 50 \text{ mM}$ en solution), les groupements SiCl_3 sont hydrolysés et réagissent entre eux pour former des agrégats. Ces agrégats sont adsorbés à la surface où ils peuvent réagir avec l'eau présente en surface (Figure 3-26-b). Bien que la couverture puisse être totale, la rugosité est dans ce cas très importante comparée à un greffage dans un environnement « sec »⁵⁷.

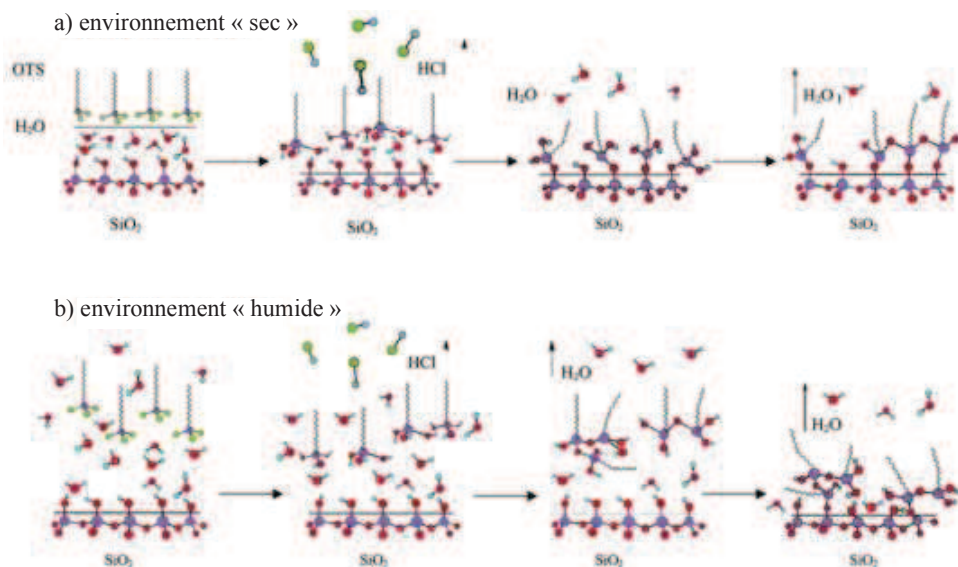


Figure 3-26 : Mécanisme de greffage de trichlorosilane dans a) un environnement « sec » et b) un environnement « humide » (d’après Wang et Lieberman 2003⁵⁷).

3.4.2.3.3 Influence de la température

Une analogie avec les mécanismes de croissance de monocouches déposées par la méthode de Langmuir-Blodgett^{36,59,60} permet de comprendre l’influence de la température sur le mode de formation des SAMs et sur la qualité de la couche obtenue. Le diagramme de phase d’une monocouche Langmuir composée de surfactants à l’interface liquide-air est présenté Figure 3-27.

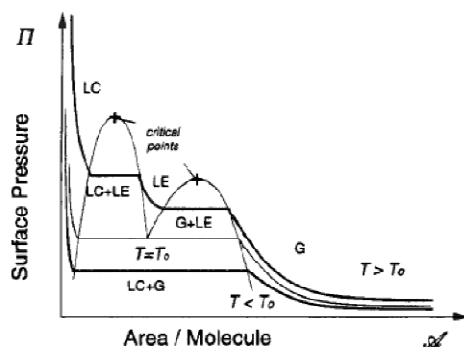


Figure 3-27 : Diagramme de phase d’une monocouche Langmuir. Les isothermes sont en gras. T_0 est la température critique au delà de laquelle la couche greffée est de mauvaise qualité (d’après Brzoska et coll. 1994³⁶).

Dans ce diagramme, trois états sont à définir³⁶:

- la phase gazeuse (G) : les molécules sont isolées sans aucune interaction entre elles (Figure 3-28-a)
- la phase liquide expansé (LE) : palier de coexistence entre phase gazeuse et phase liquide, contrairement à la phase gazeuse, il existe des interactions entre les molécules. Les chaînes sont toujours désordonnées (Figure 3-28-b)
- la phase liquide condensé (LC) : palier de coexistence entre phase liquide et phase solide. Il existe un arrangement compact des têtes polaires à courte portée et les chaînes alkyles sont ordonnées et orientées dans une direction fixe, c'est la configuration *all-trans* (Figure 3-28-c)

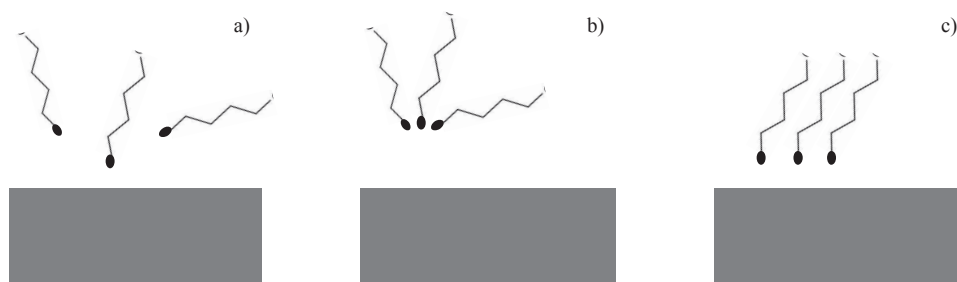


Figure 3-28 : Représentation schématique des molécules en a) phase gazeuse, b) phase liquide expansé et c) phase liquide condensé.

Bien que le greffage des SAMs se fasse en milieu liquide, les molécules étant sans interaction significative entre elles, on peut les assimiler à des molécules gazeuses. A haute température ($T > T_0$, température optimale de greffage), la phase gazeuse coexiste d'abord avec la phase liquide expansé. Dans cette phase, les agrégats de molécules sont bien plus denses que les molécules en phase gazeuse ce qui limite l'adsorption en surface. Après un temps de réaction long, il est néanmoins possible à la monocouche de parvenir à l'état de liquide condensé mais la couverture sera partielle et de mauvaise qualité due à la désorganisation des chaînes alkyles. Des mesures de spectroscopie infrarouge par Parikh et coll.⁶¹ ont montré une détérioration de l'organisation *all-trans* des chaînes alkyles avec l'augmentation de la température. De plus, à haute température, le taux de couverture n'excède pas les 70 %⁶¹. Ce taux de couverture a été estimé à partir des mesures

d'ellipsométrie réalisées sur différentes couches d'OTS en fonction de la température, en supposant qu'une épaisseur de 2,6 nm corresponde à un taux de couverture de 100% et à une densité de surface de $5,42 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻² témoignant de l'arrangement compact des molécules (la densité surfacique d'atomes étant de $\sim 10^{15}$ atomes.cm⁻² pour une surface de silicium). A l'inverse, à basse température ($T < T_0$), la phase gazeuse coexiste avec la phase liquide condensé. Les molécules se condensent en domaines dans lesquels les chaînes ainsi que les têtes sont ordonnées. L'adsorption de molécules en phase gazeuse est possible jusqu'à la couverture complète de la surface. Enfin, il apparaît que la température critique, T_0 , est d'autant plus basse que la longueur des chaînes est courte^{61,62}. En effet, il semble qu'abaisser la température et donc l'agitation thermique favorise l'auto-organisation des chaînes qui, étant plus courtes, ont des interactions Van der Waals plus faibles.

3.4.2.4 Molécules utilisées et protocole de dépôt

Au cours de cette étude, les types d'oxyde étant différents suivant les substrats, deux familles de SAMs ont été utilisées pour modifier le diélectrique. Dans le cas de l'oxyde de silicium, le greffage de silanes de type trichlorosilane^{63,64,65}, triméthoxysilane^{51,66} ou HMDS⁶⁷ a été largement étudié. Il semble que les trichlorosilanes forment une couche plus dense et mieux ordonnée que les triméthoxysilanes⁶⁸. La forte interaction entre les SAMs de type acide phosphonique et les oxydes métalliques³⁵ conduit à leur utilisation pour la modification de tels oxydes^{34,69}.

3.4.2.4.1 Dépôt sur silicium

Les SAMs que nous allons utiliser pour modifier le SiO₂ doivent remplir plusieurs conditions. D'une part, la forte réactivité des SAM dont les groupements d'accroche sont de type SiCl₃ permet d'obtenir un temps de réaction relativement faible. D'autre part, les OFETs étant à base de pentacène, le diélectrique doit présenter une faible tension de surface (cf § 2.3.1.2.3). Une surface hydrophobe (i.e. à faible énergie de surface polaire) peut être obtenue à l'aide de SAMs dont les groupes terminaux sont CH₃⁷⁰. Enfin, des chaînes alkyles

relativement longues (nombre d'atomes de carbones > 10) favoriseraient la croissance de couches denses et homogènes⁷⁰. Dans notre étude expérimentale, nous nous sommes intéressés au greffage de deux SAMs de longueurs de chaînes alkyles différentes : une chaîne à 8 carbones, l'octyltrichlorosilane (OTS8) et une chaîne à 18 carbones l'octadécyletrichlorosilane (OTS) (Figure 3-29).

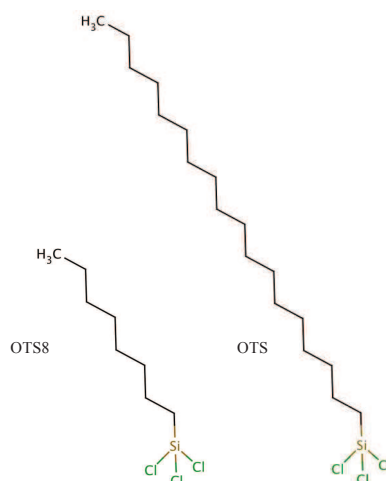


Figure 3-29 : Structure moléculaire de l'OTS8 et de l'OTS, utilisés pour modifier l'oxyde de silicium.

Les solutions d'OTS8 (Sigma-Aldrich, 97%) et d'OTS (Sigma-Aldrich, ≥90%) sont distillées sous vide et transférées sous argon avant chaque greffage afin d'éliminer les éventuels agrégats issus d'une possible hydrolyse partielle des solutions mères. Afin de déterminer le meilleur protocole de greffage pour l'OTS, nous avons testé deux solvants : un mélange cyclohexane : chloroforme (70:30) (Sigma-Aldrich, qualité Chromasolv, ≥ 99,9%) et le chlorobenzène (Sigma-Aldrich, qualité Chromasolv, 99,9%) et deux types de dépôt : par trempage et à la tournette. Dans le cas du trempage, les substrats sont immergés dans une solution d'OTS ($c = 2,5 \text{ mM}$) et cyclohexane :chloroforme (ou chlorobenzène) pendant 1 h à 20°C (température optimale de greffage, T_0)⁶¹. Dans le cas d'un greffage par dépôt à la tournette, les mêmes solutions sont déposées sur le substrat puis laissées 10 s sur le substrat afin de favoriser un assemblage des molécules d'OTS entre elles avant de faire tourner l'échantillon (3000 tr/min, 60 s)⁵¹. La morphologie du SCO est fortement dépendante des propriétés physiques du diélectrique, notamment de sa tension de surface et de sa rugosité (cf

§ 2.3.1.2). La qualité de la couche de SAM est donc contrôlée par angle de contact (goutte d'eau de 3 μL), par spectroscopie IR (InfraRouge) en transmission et par microscopie à force atomique AFM (ces méthodes seront détaillées dans le chapitre 4). Pour les mesures IR, les SAMs ont été déposées sur des substrats de verre ayant subi le protocole de nettoyage évoqué précédemment. L'appareil utilisé est un Nicolet FTIR 100. La rugosité est calculée à partir d'images AFM (3 $\mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) en topologie réalisées avec un AFM Veeco dimension 3100.

Solvant de greffage	Méthode de dépôt	Angle de contact (°)	Position des pics de vibration (cm^{-1})		Rugosité rms (nm)
			ν_s	ν_{as}	
Cyclohexane : chloroforme	Trempage	106,6	2850	2917	0,2
Cyclohexane : chloroforme	Dépôt à la tournette	106	2850	2918	1,3
Chlorobenzène	Trempage	108,3	2850	2918	1
Chlorobenzène	Dépôt à la tournette	106	2850	2917	6

Tableau 3-1 : Récapitulatif des propriétés physiques des couches d'OTS en fonction des paramètres de greffage. ν_s et ν_{as} sont les vibrations symétriques et antisymétriques de la liaison CH_2 .

Comme nous le verrons plus tard (cf § 4.1.1.2.2), l'angle de contact permet de définir le caractère hydrophobe d'une surface. Dans notre cas, la mesure de cet angle varie peu suivant le protocole de greffage. A ce stade, il nous faut donc une autre méthode pour déterminer quel est le meilleur protocole de greffage. La spectroscopie IR peut être un moyen de caractériser les couches de SAMs, plus précisément l'arrangement des chaînes alkyles. En effet, elle permet de mesurer les pics de vibrations symétriques et antisymétriques des chaînes alkyles des SAMs. Nous détaillerons les aspects de cette méthode et son application aux SAMs dans une autre section (cf § 4.1.1.2.3). Dans le cas d'une couche de SAM OTS bien ordonnée, la position des pics de vibration est bien définie et se situe à 2850 cm^{-1} et 2917 cm^{-1}

pour la vibration symétrique et antisymétrique respectivement⁷¹. L'analyse des spectres IR nous révèle une position de ces pics en adéquation avec la théorie, ce qui nous laisse supposer que les couches sont de bonne qualité quel que soit le protocole. Il semble que la mesure de l'angle de contact et la spectroscopie IR ne soient pas pertinentes dans notre analyse de la couche de SAMs et ne donnent pas d'informations précises sur la qualité de la couche d'OTS obtenue. En revanche, il apparaît de grandes différences de rugosité en fonction du protocole de greffage (Tableau 3-1). Une rugosité faible étant recherchée (cf § 2.3.1.2.1), c'est l'utilisation d'une solution de 2,5 mM d'OTS dans un mélange de cyclohexane:chloroforme par trempage qui sera retenue pour le greffage de l'OTS. Suite à ces observations sur l'OTS, nous avons également choisi un dépôt en voie liquide pour le greffage de l'OTS8. Le dépôt se fait donc par trempage du substrat pour l'OTS8 dans une solution de 3 mM de toluène pendant 3 h à 20°C⁷². Notons ici que la température de greffage n'est pas idéale. En effet, pour l'OTS8, la température optimale est de -10 °C⁶², or notre système de greffage ne permet pas de maintenir la solution de greffage à une telle température. Nous verrons néanmoins que ce protocole de greffage permet d'obtenir des couches de faible rugosité comparables aux couches d'OTS (cf § 4.1.1.2.1). Les substrats sont ensuite rincés aux solvants de greffage. Il est recommandé de procéder à un nettoyage aux ultrasons afin d'éliminer les agrégats possibles en surface. Néanmoins, des problèmes de décollement des électrodes suite au greffage, que nous détaillerons plus loin (cf § 4.1.1.1), nous empêchent de suivre ce protocole. Après séchage des échantillons à l'argon, ceux-ci sont stockés sans précaution particulière.

3.4.2.4.2 Dépôt sur oxyde d'aluminium

Les acides phosphoniques ayant une interaction privilégiée avec les oxydes métalliques³⁵, nous avons sélectionné ce type de SAMs pour modifier la surface de l'oxyde d'aluminium Al₂O₃. De plus, la littérature fait état de bonnes performances électriques atteintes lors de l'utilisation de ces SAMs⁴⁵ ce qui nous a poussé à les utiliser dans nos dispositifs. Enfin, la longueur de la chaîne alkyle influençant l'ordre des molécules⁴², nous avons choisi trois longueurs de chaîne alkyle dans le but de comparer leur influence sur la qualité de la couche de SAMs, sur la croissance du SCO ainsi que sur les performances électriques. L'acide octyl-phosphonique C8-PA et l'acide octadecyl-phosphonique C18-PA (Figure 3-30) ont donc été utilisés pour fonctionnaliser la surface de substrats de Al₂O₃.

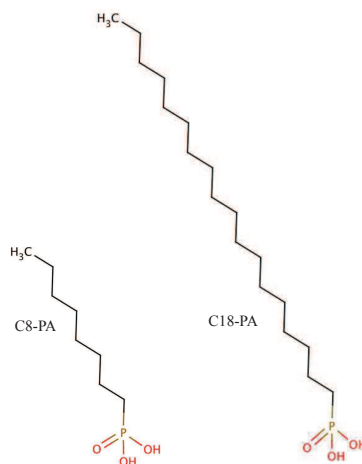


Figure 3-30 : Structure moléculaire des SAMs de type acide phosphonique utilisé dans la modification de la surface de Al_2O_3 .

Après un traitement UV-ozone de 5 minutes permettant de créer un nombre suffisant de groupes hydroxyles nécessaires à un bon greffage (cf § 3.3.2.2), les échantillons sont placés dans une solution de 2-propanol (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$) à 5 mM de C8-PA (Sigma-Aldrich, 98 %) ou de C18-PA (Sigma-Aldrich, 97 %) pendant 24 h à température ambiante. Ils sont ensuite rincés au 2-propanol et recuits pendant 5 min à 60°C afin de favoriser l'arrangement des chaînes alkyles⁷³. Après séchage, le stockage se fait sans condition particulière. Ce protocole de greffage, tiré de la littérature, a été choisi car il permet d'obtenir des couches de SAMs de faible rugosité⁴⁵ et présentant des angles de contact de 110° ⁷³ conformes à la littérature³⁰.

3.4.3 Modification du diélectrique par des polymères

3.4.3.1 Polymères utilisés

Le diélectrique n'a été modifié par des polymères que dans le cas des transistors sur verre. Des polymères (Figure 3-31) ont été utilisés afin de comparer leur influence avec celle des SAMs sur les OFETs. Le PVT (Polyvinyl Triazole), soluble dans l'eau, présente l'avantage de ne pas nécessiter l'utilisation de solvants halogénés de plus en plus interdits

dans les chaînes de production industrielle. Le PMMA (Polyméthacrylate de méthyle) est connu pour sa faible énergie de surface et son caractère apolaire^{74,75} tendant à favoriser ainsi une croissance 2D du pentacène. Tous deux permettent de réduire la rugosité, de 1 nm (Al_2O_3) à 0,2 nm dans le cas du PVT (pour une épaisseur $e=90$ nm)⁷⁶ et de 0,2 nm (SiO_2) à 0,14 nm dans le cas du PMMA (pour une épaisseur $e=550$ nm)⁷⁷. Enfin, le dépôt à la tournette des polymères permet d'avoir une couche dont les caractéristiques (rugosité, épaisseur) sont plus facilement reproductibles qu'une couche de SAMs.

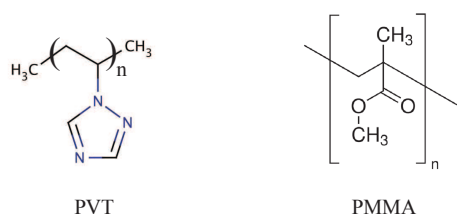


Figure 3-31 : Structure moléculaire des polymères déposés sur Al_2O_3 .

3.4.3.2 Méthode et protocole de dépôt

Les couches de polymères sont déposées à la tournette. La concentration des solutions de dépôt des polymères est de 3 mg/mL. Pour le PVT, le solvant utilisé est l'eau ultrapure et pour le PMMA, du toluène (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$) est utilisé. La solution est déposée à 2000 rpm pendant 40 s. Enfin, la couche subit un traitement thermique à 50 °C pendant 12 h sous atmosphère contrôlée (boîte à gants). Les conditions de dépôt (concentration de la solution, vitesse et temps de rotation) ont été optimisées afin d'obtenir une couche dont l'épaisseur est assez importante pour ne pas présenter de défauts pouvant générer des courants de fuite importants mais restant assez fine pour obtenir une forte capacité. Dans ces conditions, l'épaisseur du film de polymère obtenu, mesurée par AFM, est de 9 ± 3 nm et 13 ± 2 nm pour le PMMA et le PVT respectivement.

3.4.4 Calcul des capacités surfaciques

Une configuration MIM (Métal/Isolant/Métal) est choisie pour les mesures de capacités. Le modèle du condensateur plan sera utilisé pour déterminer les capacités théoriques. Dans celui-ci, la capacité totale C_{tot} résultante de la superposition de deux couches de capacités C_1 et C_2 est définie comme indiqué dans l'équation [8] du chapitre 3.

Un condensateur réel de taille finie est caractérisé par des effets de bord qui le différencient du modèle idéal. Néanmoins, quand les dimensions des faces du condensateur sont très grandes devant son épaisseur, celui-ci se rapproche du modèle idéal. La structure est présentée ci-dessous dans le cas des substrats silicium (Figure 3-32) ou de verre (Figure 3-33). Tant pour les substrats de silicium que pour les substrats de verre, les rapports entre la taille des faces du condensateur et son épaisseur sont importantes (9×10^3 et 3×10^4 pour les substrats Si ou verre respectivement) permettant de négliger les effets de bord. Par ailleurs, des effets de pointe peuvent être une des voies d'explication aux différences observées ultérieurement entre les valeurs expérimentale et théorique des matériaux.

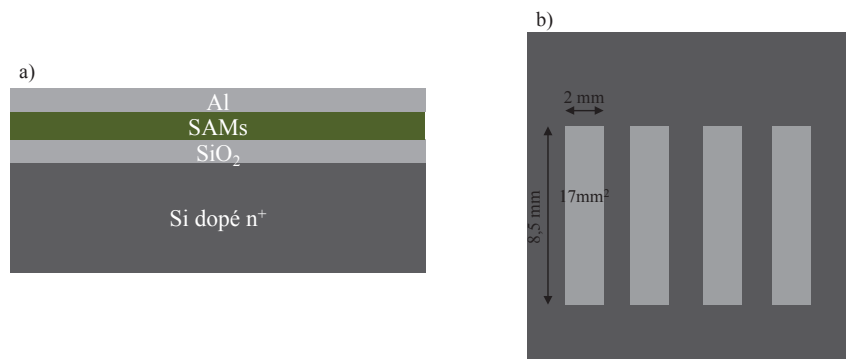


Figure 3-32 : Structure MIM utilisée vue de côté (a) et vue de dessus (b) pour les mesures de capacité dans le cas de substrats silicium.

Dans le cas des substrats silicium, la surface utile est de $17,0 \pm 2,1 \text{ mm}^2$. La capacité est mesurée à 1 kHz à l'aide d'un 16085A Terminal Adapter (Agilent Technologie) et sont les suivantes : $13,2 \pm 1,5 \text{ nF.cm}^2$ et $12,9 \pm 1,8 \text{ nF.cm}^2$ pour SiO₂ et SiO₂+SAMs respectivement. La capacité est calculée théoriquement (modèle du condensateur plan) à partir des constantes

diélectriques et des épaisseurs du SiO_2 ($\epsilon_r = 3,9$ ⁷⁸, $e = 230 \pm 10$ nm) et des SAMs alkyltrichlorosilane OTS8 ($\epsilon_r = 2,5$ ⁷⁹, $e = 1,3$ nm⁸⁰) et OTS ($\epsilon_r = 2,5$, $e = 2,8$ nm⁷⁹). On obtient ainsi les capacités suivantes : $14,9 \pm 0,7$ nF.cm⁻² pour SiO_2 , $14,0 \pm 0,7$ nF.cm⁻² pour SiO_2 +SAMs proches des valeurs obtenues expérimentalement. La mesure de capacité théorique considère une couche d'OTS, par exemple, homogène d'une épaisseur de 2,8 nm. Or la couche peut présenter des défauts et l'épaisseur peut varier suivant la qualité de l'arrangement des molécules entraînant une incertitude autour de la valeur d'épaisseur théorique et expliquant les différences observées entre valeur théorique et valeur expérimentale.

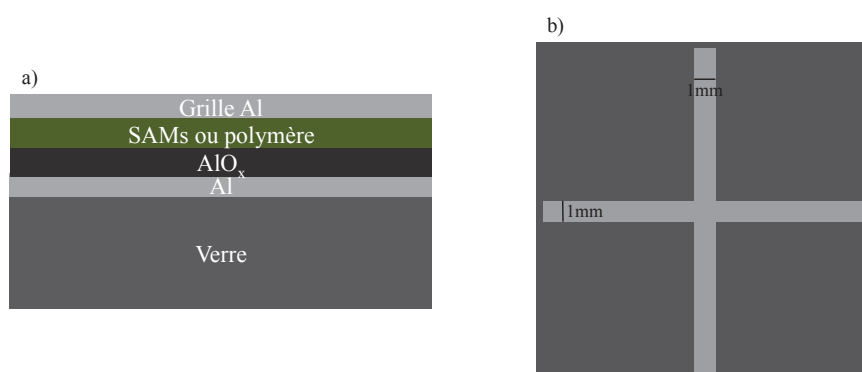


Figure 3-33 : Structure MIM utilisée vue de côté (a) et vue de dessus (b) pour les mesures de capacité dans le cas de substrats de verre.

La surface utile est ici de $1,0 \pm 0,1$ mm². La capacité est mesurée à l'aide d'un BioLogic SP-300 à 100 Hz et une tension de 5 V.

L'épaisseur finale de Al_2O_3 est de 35 nm (cf § 3.4.1.2). La capacité mesurée est de 184 ± 18 nF.cm⁻²; on en déduit une constante diélectrique de $7,3 \pm 1,8$ pour Al_2O_3 grâce à l'équation [8] du chapitre 2.

Cette valeur est relativement éloignée de la valeur de 8,9 utilisée dans la littérature¹⁹. Les principales sources d'incertitude proviennent principalement des dimensions géométriques: l'épaisseur de la couche Al_2O_3 mesurée par RBS présente une incertitude (cf § 3.4.1.2), et une erreur de 10 % environ existe sur la surface de l'électrode. Enfin, comme

expliqué au début de ce paragraphe, le modèle du condensateur plan est valable, la dérive observée ne peut donc pas provenir de la structure MIM utilisée.

Les capacités surfaciques équivalentes à la structure Al_2O_3 +SAMs sont calculées à l'aide de l'équation [8] du chapitre 3.

La constante diélectrique des SAMs de type acide alkylephosphonique est de $2,5^{81}$ et l'épaisseur des SAMs est de $1,3 \text{ nm}^{82}$ et $2,4 \text{ nm}^{81}$ pour C8-PA et C18-PA respectivement. Comme nous l'évoquerons plus loin (cf § 5.2.1 et § 5.5), la réalisation d'OFETs sur verre n'a pas pu être réalisée une deuxième fois et la couche de SAMs obtenue pouvant présenter des caractéristiques différentes même si le protocole est identique, les épaisseurs de SAMs n'ont pas pu être vérifiées expérimentalement. On obtient ainsi des capacités 166 nF.cm^{-2} et de 152 nF.cm^{-2} pour Al_2O_3 +C8-PA et Al_2O_3 +C18-PA respectivement.

Grâce aux épaisseurs des films de polymères reportées plus haut (cf § 3.4.3.2) et aux mesures des capacités des bicouches Al_2O_3 +PVT (127 nF.cm^{-2}) et Al_2O_3 +PMMA (81 nF.cm^{-2}), nous pouvons déduire les capacités des couches de polymères ($C_{PVT}=410\pm 224 \text{ nF.cm}^{-2}$ et $C_{PMMA}=145\pm 36 \text{ nF.cm}^{-2}$, les incertitudes étant calculées à partir des incertitudes sur la capacité de la couche Al_2O_3 et de la bicouche résultant de l'erreur sur la surface de l'électrode), nous pouvons déduire les permittivités des polymères. On détermine ainsi une permittivité relative de $6,0\pm 4,2$ pour le PVT et de $1,5\pm 0,9$ pour le PMMA. L'incertitude sur l'épaisseur de la couche de polymères ainsi que sur la surface de l'électrode a été prise en compte dans le calcul de l'incertitude sur ϵ_r . La valeur de permittivité du PVT est assez proche de la valeur reportée dans la littérature de $5,1^{76}$. Notons que les incertitudes sont très élevées. De plus, la permittivité du PMMA est nettement plus faible que celle mentionnée dans la littérature de $3,5^{83}$. Une seconde expérience serait donc nécessaire afin de déterminer de façon plus précise, en réduisant l'incertitude sur la surface de l'électrode notamment, les permittivités des différents matériaux.

3.5 Caractérisations électriques

Dans les cas des OFETs sur silicium, les mesures électriques ont été réalisées à l'aide d'un système sous pointe SÜSS Microtec placé sous atmosphère contrôlée en boîte à gants

(teneurs en eau et oxygène inférieures à 0,1 ppm). Des micromanipulateurs (Figure 3-34 à gauche) permettent d'amener les pointes sur les contacts évaporés. Les contacts des transistors sur verre ont été déposés de façon à pouvoir les tester à l'aide d'une pince (Figure 3-34 à droite). Au cours de nos travaux, nous avons effectué principalement des mesures des caractéristiques de transfert $I_D(V_G)$ et de sortie $I_D(V_D)$. Un balayage aller-retour de la caractéristique $I_D(V_G)$ permet de surcroit de visualiser d'éventuels effets d'hystérésis. La station sous pointes ou la pince sont reliées à un analyseur KEITHLEY 4200 autorisant le choix du pas ainsi que de la fréquence de mesure.

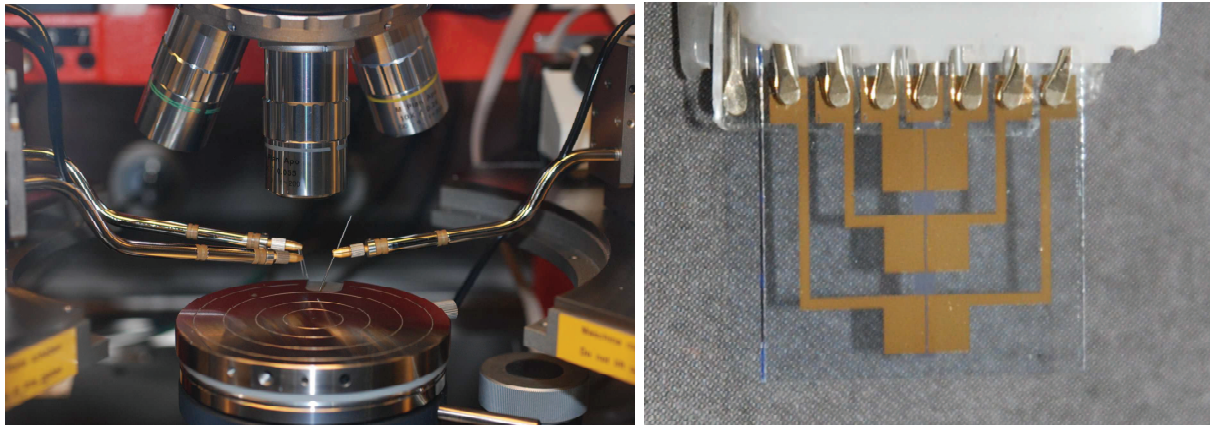


Figure 3-34 : (A gauche) Vue de la station sous pointes. (A droite) Vue d'un OFET sur verre et de la pince permettant sa caractérisation.

Les OFETs sur silicium présentent des capacités plus faibles (cf § 3.4.4), nous avons donc choisi de travailler à plus hautes tensions afin d'atteindre le régime de saturation.

		Courbes de transfert $I_D (V_G)$ régime de saturation	Courbes de sortie $I_D (V_D)$
Modification du diélectrique	SiO ₂	V_G de 20 à -50 V par pas de 1 V $V_D = -50$ V	V_G de 10 à -50 V par pas de 10 V V_D de 0 à -50 V par pas de 1 V
	OTS8	V_G de 30 à -40 V par pas de 0,1 V $V_D = -40$ V	V_G de 10 à -60 V par pas de 10 V V_D de 0 à -60 V par pas de 1 V
	OTS	V_G de 5 à -20 V par pas de 0,1 V $V_D = -20$ V	V_G de 0 à -30 V par pas de 10 V V_D de 0 à -30 V par pas de 0,1 V
Modification de l'électrode	Au PFBT PFHT PFDT	V_G de 50 à -30 V par pas de 0,5 V $V_D = -30$ V	V_G de 0 à -50 V par pas de 10 V V_D de 0 à -50 V par pas de 1 V

Tableau 3-2 : Protocole de mesures pour les OFETs sur silicium

		Courbes de transfert $I_D (V_G)$	Courbes de sortie $I_D (V_D)$
Type p	Régime linéaire	V_G de 1 à -6 V par pas de 0,02 V $V_D = -1$ V	V_G de 0 à -6 V par pas de 0,5 V V_D de 0 à -6 V par pas de 0,05 V
	Régime de saturation	V_G de 1 à -6 V par pas de 0,02 V $V_D = -6$ V	
Type n	Régime linéaire	V_G de -1 à 3V par pas de 0,02V $V_D = 0,5$ V	V_G de 1,8 à 3V par pas de 0,3V V_D de 0 à 3V par pas de 0,05V
	Régime de saturation	V_G de -1 à 3V par pas de 0,02V $V_D = 3$ V	

Tableau 3-3 : Protocole de mesures pour les OFETs sur verre

3.6 Conclusion du chapitre

Les différentes étapes de fabrication des transistors ont été détaillées dans ce chapitre en précisant les méthodes et les matériaux utilisés pour la modification des interfaces SC/contact et diélectrique/SC. Par ailleurs le matériel et la méthode de caractérisation électrique ont été décrits. Grâce à ces mesures nous pouvons accéder aux performances des transistors et remonter ainsi implicitement l'incidence des différents traitements d'interface.

L'influence des SAMs sur les propriétés physiques des interfaces entraînant une amélioration des performances fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4 Transistors organiques à base de pentacène sur substrats Si

Dans ce chapitre, nous présentons les études réalisées sur des transistors organiques fabriqués sur substrat Si. Nous avons choisi dans un premier temps de travailler sur des substrats de silicium dans le but de réduire les sources de dispersion des résultats. En effet, la surface du SiO₂ présente une rugosité faible qui permet de faire des études par AFM et la croissance du SCO sur Si est parfaitement maîtrisée en microélectronique. De plus, au cours de l'étude de la croissance du SCO, celle-ci étant influencée par la rugosité du diélectrique (cf § 2.3.1.2.1), nous pouvons nous affranchir du caractère aléatoire de la rugosité du SiO₂. De plus, les électrodes étant déjà déposées par lithographie (cf § 3.1.1), les caractéristiques du canal, la longueur L et la largeur W , sont fiables et reproductibles.

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, les interfaces SCO/isolant et SCO/électrodes sont cruciales dans l'amélioration des performances électriques des OFETs. D'une part, les caractéristiques physiques telles que l'énergie de surface et la rugosité du diélectrique influencent de façon notable la morphologie du SCO et ainsi le transport des charges. D'autre part, l'injection des charges à l'interface SCO/électrode peut être améliorée en modifiant l'énergie de surface ainsi que le travail de sortie de l'électrode.

Dans cette optique d'amélioration de la qualité des interfaces, nous avons choisi de fonctionnaliser les surfaces par des monocouches auto-assemblées (SAMs). Les modifications induites par les traitements de surface du diélectrique ou des électrodes sont mises en évidence par différentes techniques telles que la technique d'angle de contact, la microscopie AFM (Microscopie à Force Atomique) ou la spectroscopie UPS (spectroscopie de photo émission électronique UV). Les caractéristiques électriques nous permettent de relier les propriétés des interfaces aux performances. Enfin, les deux interfaces ont été traitées dans un même OFET afin d'étudier les effets cumulatifs de la modification des interfaces.

4.1 Modification du diélectrique

Nous aborderons dans cette première partie la modification de l'interface SCO/isolant dans un transistor en configuration BG/BC à base de pentacène.

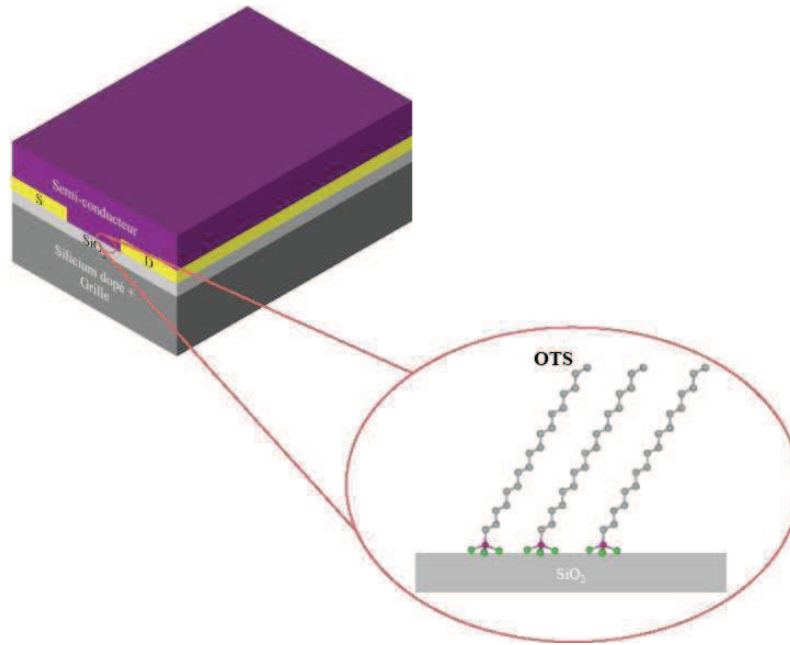


Figure 4-1 : Structure des OFETs en BG/BC avec une fonctionnalisation du diélectrique par SAM d'OTS.

4.1.1 Fonctionnalisation du diélectrique par SAMs OTS8 et OTS

Le choix des SAMs que nous allons utiliser pour modifier le SiO_2 est sous-tendu par les qualités attendues de la couche. D'une part, le greffage doit être efficace et de bonne qualité. Une bonne efficacité de greffage sur SiO_2 peut être obtenue par des groupements d'accroche de type SiCl_3 dont la forte réactivité permet d'obtenir un temps de réaction relativement faible ainsi qu'un bon taux de couverture. Concernant la qualité de la couche, il est avéré que des SAMs à chaînes alkyles relativement longues (nombre d'atomes de carbone > 10) favorisent la croissance de couches denses et homogènes¹. D'autre part, pour optimiser les conditions de croissance du pentacène sur le diélectrique, il est aussi préférable que celui-ci présente une faible tension de surface totale et polaire (cf § 2.3.1.2.3). Ces conditions peuvent être obtenues à l'aide de SAMs dont les groupes terminaux sont CH_3 ¹ et

dont le mode de greffage (cf § 3.4.2.2) permet la réduction du nombre de groupes hydroxyles en surface. Pour ces raisons, deux types de SAMs répondant à ces contraintes et de deux longueurs de chaînes alkyles différentes ont été choisies : l'OTS8 comportant une chaîne à 8 carbones et l'OTS (18 carbones).

4.1.1.1 Problème lié au greffage

Lors du greffage des trichlorosilanes, nous avons été confrontés à un problème de décollement des électrodes d'or au moment du rinçage des substrats. En effet, si le rinçage n'est pas fait de façon assez délicate la couche d'or s'enlève et le wafer est inutilisable. Afin de comprendre le mécanisme provoquant ce phénomène, il nous faut faire quelques rappels. Tout d'abord, le processus de greffage d'une SAM trichlorosilane entraîne un dégagement d'acide chlorhydrique (cf § 3.4.2.2). Les électrodes se composent d'une couche d'ITO (10 nm) recouverte d'une couche d'or (30 nm). La rupture des liaisons In-O-In par l'action de l'acide chlorhydrique HCl aboutissant à l'ablation de la couche d'ITO est l'explication la plus probable. Cette réaction décrite par Scholten et coll.² est représentée Figure 4-2 et peut être résumée par l'équation [1].

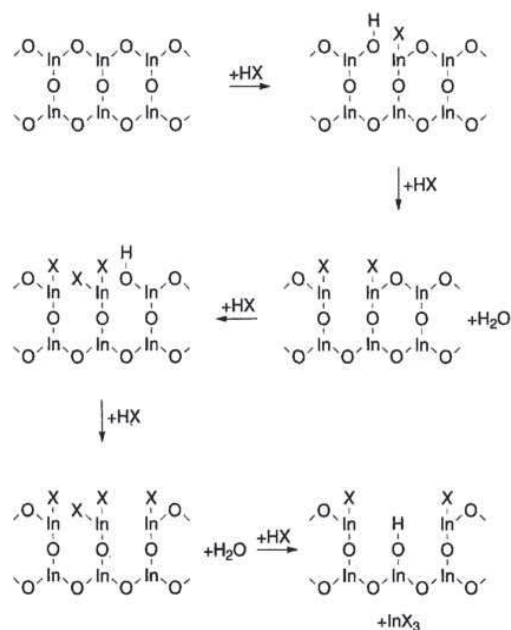
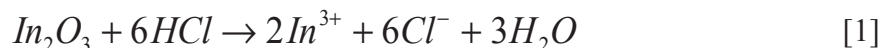


Figure 4-2 : Représentation schématique de la rupture des liaisons In-O-In conduisant à la formation des liaisons In-X sous l'action d'acides halogénés décrite par Scholten et coll.². Dans notre cas, X=Cl.



Ainsi, l'acide chlorhydrique dégagé au cours du greffage du SAM conduit à des défauts dans la couche d'ITO l'affaiblissant, ce qui expliquerait le décollement observé de la couche d'or au cours du rinçage des wafers si celui-ci est trop « violent » comme c'est le cas avec un rinçage à la pissette. C'est pourquoi, après les premières déconvenues le rinçage a été effectué en versant délicatement le solvant sur le wafer.

4.1.1.2 Analyse de la couche de SAM

Dans cette partie nous exposerons les différents outils pour obtenir des informations sur nos greffages et la qualité des monocouches obtenues. Certaines de ces méthodes, telles que la mesure d'énergie de surface, l'ellipsométrie ou la spectroscopie InfraRouge à transmission, viennent sonder les SAMs d'un point de vue macroscopique. L'analyse à plus petite échelle des SAMs s'effectue par microscopie à force atomique (AFM). Ces différentes techniques permettent d'accéder à des informations précises sur la qualité des SAMs (rugosité, arrangement des chaînes alkyles).

4.1.1.2.1 Rugosité

Dans ce travail, l'imagerie AFM (technique détaillée en Annexe 3) nous a permis de déterminer la rugosité des diélectriques, avant et après traitement. La taille des grains de pentacène ainsi que les modes de croissance ont également pu être visualisés.

Pour évaluer la rugosité plusieurs paramètres sont utilisés :

- R_{max} : distance entre le point le plus haut et le point le plus bas

$$R_{max} = [\text{Max}(z(x, y)) - \text{Min}(z(x, y))] \quad [2]$$

- R_a : moyenne des hauteurs mesurées

$$R_a = \frac{\sum_i z_i}{n} \quad [3]$$

- R_{rms} : valeur quadratique moyenne des hauteurs z mesurées, c'est la valeur la plus couramment citée dans la littérature

$$R_{rms} = \frac{\sqrt{\sum_i z_i^2}}{n} \quad [4]$$

La Figure 4-3 présente les images de microscopie à force atomique (AFM) du SiO_2 avant et après traitement OTS8 et OTS. Le Tableau 4-1 regroupe les rugosités R_{max} , R_a et R_{rms} mesurées lors des balayages sur des surfaces de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Le traitement de la surface SiO_2 par les SAMs permet de réduire de près d'un facteur 2 la rugosité du diélectrique.

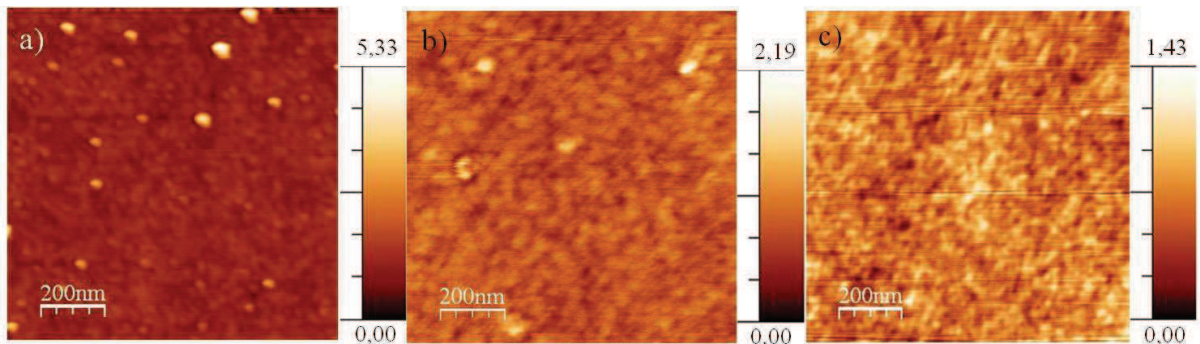


Figure 4-3 : Images AFM en topographie ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) de la surface de a) SiO_2 , b) OTS8 et c) OTS. Les échelles en z sont en nm

	$R_{max}(\text{nm})$	$R_a(\text{nm})$	$R_{rms}(\text{nm})$
SiO_2	5,3	1,2	0,3 (0,2) ³
OTS8	2,2	0,8	0,2(0,2) ⁴
OTS	1,4	0,7	0,2(0,1) ⁵

Tableau 4-1 : Mesures des R_{max} , R_a et R_{rms} sur différentes surfaces du diélectrique. Les valeurs de la littérature sont indiquées entre parenthèses.

4.1.1.2.2 Energie de surface

Le principe de mesure de l'énergie de surface est détaillé dans l'Annexe 4. Nous avons choisi d'utiliser 3 liquides, l'eau, le diiodométhane et l'éthylèneglycol dont les composantes polaires et dispersives sont résumées dans le Tableau 4-2.

	γ^d (mN.m ⁻¹)	γ^p (mN.m ⁻¹)	γ^p (mN.m ⁻¹)
H ₂ O	72,8	21,8	51,0
Diiodométhane	50,8	50,8	0
Ethylèneglycol	48,3	29,3	19,0

Tableau 4-2 : Composantes dispersives γ^d et polaires γ^p des liquides utilisés pour les mesures d'angle de contact.

Nous détaillons ici les différentes étapes de mesures permettant d'accéder aux composantes de la tension de surface du substrat. Par la suite, nous indiquerons directement les résultats de composantes polaires et dispersives.

Les angles de contact obtenus sur le SiO₂ non traité et après le greffage de l'OTS sont indiqués ci-dessous :

	H ₂ O	Diiodométhane	Ethylèneglycol
SiO ₂	< 10°	45,9 ± 0,3°	< 10°
OTS8	104 ± 1°	66,4 ± 0,2°	80,9 ± 0,2°
OTS	102,8 ± 0,2°	64,8 ± 0,4°	77,7 ± 0,3°

Tableau 4-3 : Angles de contact obtenus pour une goutte de 1 µL de différents solvants en fonction de la surface. Les angles de contact obtenus avec une goutte d'eau sont cohérents avec les valeurs mentionnées dans la littérature^{6,7,8}.

On obtient en traçant y en fonction de x tels que définis dans l'équation [8] de l'Annexe 4 :

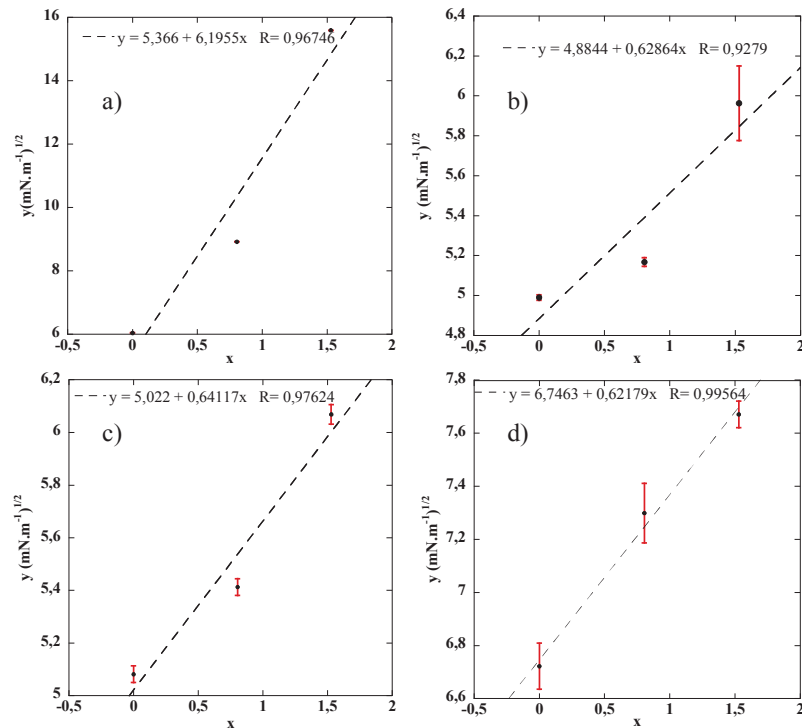


Figure 4-4 : Graphes de y en fonction de x dans le cas a) du SiO_2 , b) de l'OTS8, c) de l'OTS et d) du pentacène. Les composantes dispersives et polaires des tensions de surface sont calculées à partir des régressions linéaires et de l'équation [9] de l'Annexe 4.

Grâce à l'équation [9] de l'Annexe 4, on obtient les tensions de surface du SiO_2 et des SAMs comparées au pentacène.

	γ_s (mN.m ⁻¹)	γ_s^d (mN.m ⁻¹)	γ_s^p (mN.m ⁻¹)
SiO_2	67 ± 37 (58 ± 14) ³	29 ± 17 (27 ± 7)	38 ± 20 (31 ± 8)
OTS8	24 ± 3 (25) ⁹	24 ± 3 (23)	$0,4 \pm 0,3$ ($1,5$)
OTS	25 ± 1 (26) ¹⁰	25 ± 1 (25)	$0,4 \pm 0,2$ ($0,8$)
Pentacène	47 ± 3 (48) ¹¹	47 ± 3 (48)	$0,2 \pm 0,1$ ($0,1$)

Tableau 4-4 : Récapitulatif des composantes dispersives et polaires de la surface de SiO_2 et après le traitement avec OTS8 ou OTS. Ces valeurs sont comparées aux tensions de surface du pentacène. Les valeurs calculées sont en adéquation avec celles reportées dans la littérature entre parenthèses. Les incertitudes sur les différentes composantes ne tiennent pas compte de la dispersion des valeurs x (Figure 4-4) mais seulement du coefficient de corrélation R .

Les valeurs d'angles de contact pour une goutte d'eau indiquent un fort caractère hydrophobe des surfaces de SAMs. De plus, le traitement de la surface du SiO₂ par l'OTS8 ou l'OTS permet d'obtenir une surface d'énergie plus faible que le pentacène. Ce caractère influence de façon notable la croissance du pentacène^{12,13} (cf § 2.3.1.2.3) et par conséquent les performances des OFETs. Enfin, la composante polaire du diélectrique est également fortement diminuée suite à ces modifications, ce qui laisse penser que le désordre dipolaire est plus faible à la surface des SAMs.

4.1.1.2.3 Spectroscopie IR

Dans les molécules, les liaisons vibrent à des fréquences propres bien déterminées qui dépendent de la nature des atomes et de l'environnement de la liaison. La spectroscopie infrarouge (IR) exploite ce phénomène. Ainsi, lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise est enregistrée.

Dans la littérature, la caractérisation IR des SAM est largement utilisée^{14,15,16}. Elle permet en effet d'accéder à l'état d'organisation des molécules de la couche. Si les chaînes carbonées ont une configuration *all-trans* et un empilement compact (Figure 4-6), les vibrations anti-symétrique (ν_a) et symétrique (ν_s) (Figure 4-5) ont des positions bien définies à 2917 et 2850 cm⁻¹¹⁷.

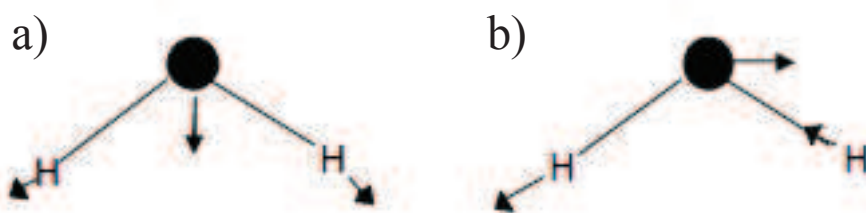


Figure 4-5 : Modes de vibration a) symétrique et b) antisymétrique des groupes CH₂ des chaînes hydrocarbonées.

Un décalage des pics vers les faibles longueurs d'onde apparaît dans le cas de structures désordonnées^{18,19,20}.

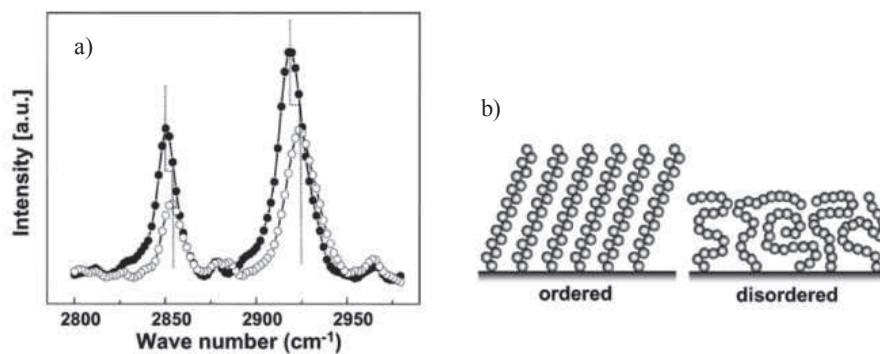


Figure 4-6 : a) Spectres infrarouges de monocouches d'OTS ordonnées (symboles pleins) et désordonnées (symboles vides) sur silicium. b) Représentation schématique de monocouches ordonnées en configuration *all-trans* (à gauche) et désordonnées (à droite)¹⁹.

Dans notre cas, les pics des vibrations ν_{as} et ν_a se situant à 2850 ± 1 et 2917 ± 1 cm^{-1} , les chaînes alkyles présenteraient un arrangement *all-trans* (Figure 4-6). Notre mode de dépôt permet ainsi d'obtenir une couche OTS homogène et bien ordonnée.

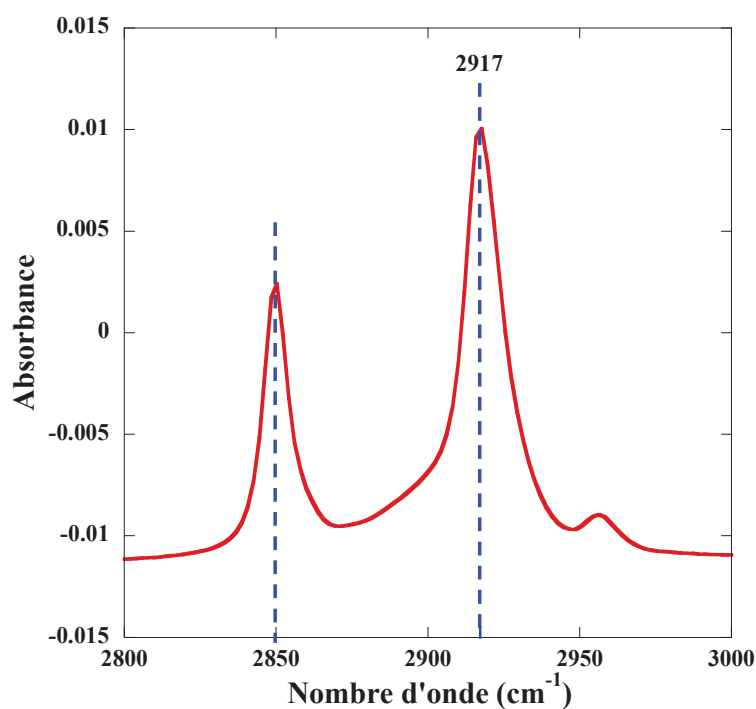


Figure 4-7 : Spectre IR d'une couche de SAM d'OTS déposée sur un substrat de verre.

4.1.1.3 Effet du diélectrique sur la croissance du pentacène

Nos caractérisations du diélectrique avant et après le traitement OTS ont montré que celui-ci permettait de réduire la rugosité ainsi que la tension de surface. Par ailleurs, nous avons vu dans le chapitre 2 que les propriétés du diélectrique influencent de façon notable la croissance du pentacène. De plus, seules les premières couches du SCO à l'interface diélectrique/SCO sont impliquées dans le transport des charges, leur qualité est donc primordiale. Afin d'évaluer la qualité de cette première couche de pentacène, des couches de pentacène de 3 nm d'épaisseur (correspondant à 2 monocouches de pentacène²¹) ont été déposées sur une surface de SiO₂, une surface d'OTS8 et une surface d'OTS respectivement puis caractérisée par AFM afin d'évaluer l'influence des caractéristiques du diélectrique sur le mode de croissance du pentacène (Figure 4-8).

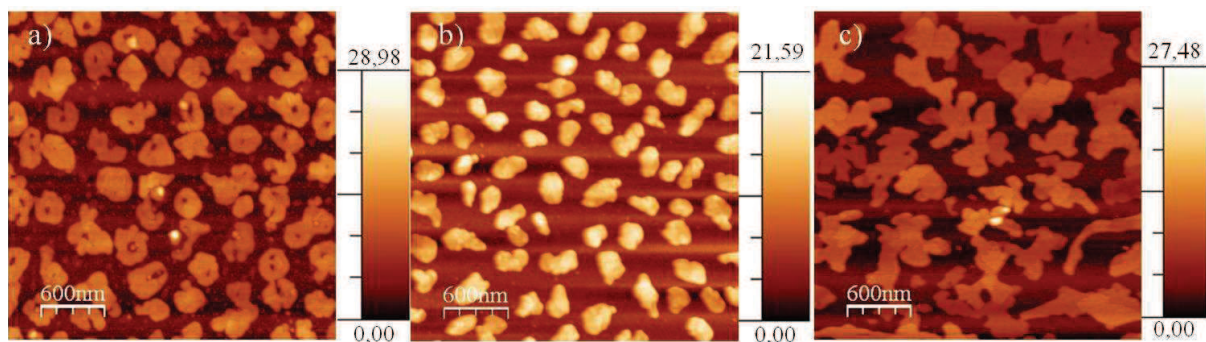


Figure 4-8 : Images AFM en topographie ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) d'une couche de pentacène (3 nm) déposée sur une surface de a) SiO₂, b) OTS8 et c) OTS. Les échelles en z sont en nm

Surface de dépôt du pentacène	R_{max} (nm)	R_a (nm)	R_{rms} (nm)	Taux de couverture (%)
SiO ₂	29,0	7,2	4,1	48
OTS8	21,6	7,8	4,4	39
OTS	27,5	5,7	3,2	70

Tableau 4-5 : Mesures des rugosités R_{max} , R_a , R_{rms} ainsi que du taux de couverture des films de pentacène déposés sur différentes surfaces du diélectrique. Le taux de couverture représente le rapport de la surface recouverte de pentacène sur la surface totale (calculé à l'aide de l'option « Flooding » du logiciel WSxM).

Deux types de croissance sont clairement visibles. Le dépôt de pentacène sur SiO₂ et OTS8 entraîne la formation d'îlots de petite taille (300 nm) et de forme relativement homogènes. A l'inverse, des gros grains (de 700 nm de diamètre en moyenne jusqu'à 1 µm) d'aspect dendritique apparaissent sur une surface d'OTS. La rugosité de la couche de pentacène, réduite dans le cas de l'OTS, va logiquement de pair avec un taux de couverture plus important ce qui indique une tendance à une croissance 2D plus marquée que pour les substrats de SiO₂ et d'OTS8. Néanmoins, bien que l'influence de la rugosité sur la croissance du SCO ait été montrée, elle concerne des surfaces dont la rugosité diffère au moins d'un facteur 7^{22,23}, ce qui n'est pas le cas ici (Tableau 4-1). L'énergie de surface étant un paramètre clé dans la croissance du SCO (cf § 2.3.1.2.3), celle-ci peut permettre de comprendre les différents modes de croissance observés. Le pentacène étant peu polaire (Tableau 4-4), l'étalement du pentacène et sa croissance 2D seraient favorisés par un dépôt sur une surface apolaire. Cette hypothèse est confirmée par une rugosité plus faible et un taux de couverture plus élevé (Tableau 4-5) dans le cas d'un dépôt de pentacène sur OTS. Intéressons nous au comportement du pentacène sur OTS8. Malgré des caractéristiques de surface telles que l'énergie de surface ou la rugosité identique à l'OTS, la forme ainsi que la taille des grains sont très proches de la croissance observée sur SiO₂. Nous avons évoqué précédemment la dépendance de l'arrangement des chaînes alkyles avec leur longueur (cf § 3.4.2.2). L'étude de Huang et coll.²⁴ a montré que les chaînes à 18 carbones présentent une organisation plus élevée que celles à 8 carbones. Or la croissance du SCO est influencée par l'arrangement de la couche de SAMs. En effet, une couche d'OTS ordonnée entraîne une croissance 2D du pentacène à l'inverse d'une croissance 3D sur une couche d'OTS8 désordonnée¹⁹. Enfin, ces différences de comportement ont été observées malgré une rugosité et une épaisseur de la couche de SAMs identique. Des chaînes alkyles désordonnées dans le cas de l'OTS8 peuvent être à l'origine de la croissance 3D du pentacène. Il apparaît donc ici que l'arrangement des chaînes alkyles est un critère plus déterminant que l'énergie de surface (totale ou polaire) dans la croissance du pentacène.

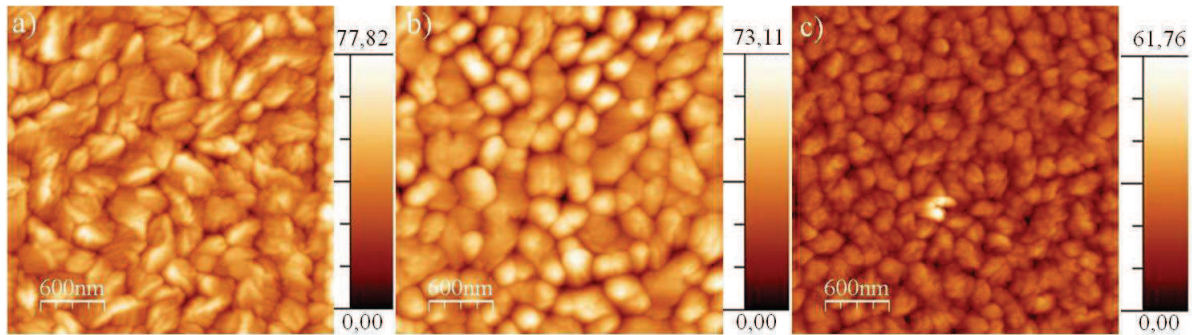


Figure 4-9 : Images AFM en topographie ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) d'une couche de pentacène (50 nm) déposée sur une surface de a) SiO_2 , b) OTS8 et c) OTS. Les échelles en z sont en nm.

Il est important de noter que la morphologie des grains à l'interface (Figure 4-8) est très différente de celle de la surface (Figure 4-9). Ainsi, alors qu'à la surface d'une couche de 50 nm d'épaisseur, les grains sont plus larges dans le cas d'un dépôt sur SiO_2 et OTS8, la morphologie est, comme nous venons de le voir, toute autre à l'interface. Le phénomène inverse est observé dans le cas de la couche sur OTS : grains de grande taille à l'interface et de petite taille à l'extérieur.

4.1.2 Caractérisations électriques

Dans le cas d'un dépôt sur OTS, la taille des grains étant plus importante à l'interface, la densité de joints de grains est donc plus faible. Les joints de grains sont communément associés à des pièges pour les charges²⁵, on peut donc s'attendre à ce que les performances des OFETs soient affectées par ces différences de morphologie. Les courbes de transfert des OFETs permettent d'évaluer la mobilité effet de champ μ , la tension seuil V_T et le rapport I_{on}/I_{off} de chaque OFET et ainsi d'apprécier l'effet des différents traitements d'interface sur leurs performances. Par ailleurs, une bonne reproductibilité des caractéristiques des transistors étant souhaitable notamment en vue de leur intégration des OFETs dans des circuits plus complexes, l'écart type normalisé (NSD) de la mobilité (rapport de l'écart type sur la moyenne de la mobilité c.f. Eq. [5]), la stabilité de la tension seuil et l'hystérésis ont été systématiquement calculés.

$$NSD(\mu) = \frac{SD}{\bar{\mu}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (\mu_i - \bar{\mu})^2}}{\bar{\mu}} \quad [5]$$

Enfin, la pente sous seuil SS , paramètre important caractérisant la vitesse de commutation du transistor, a aussi été estimée.

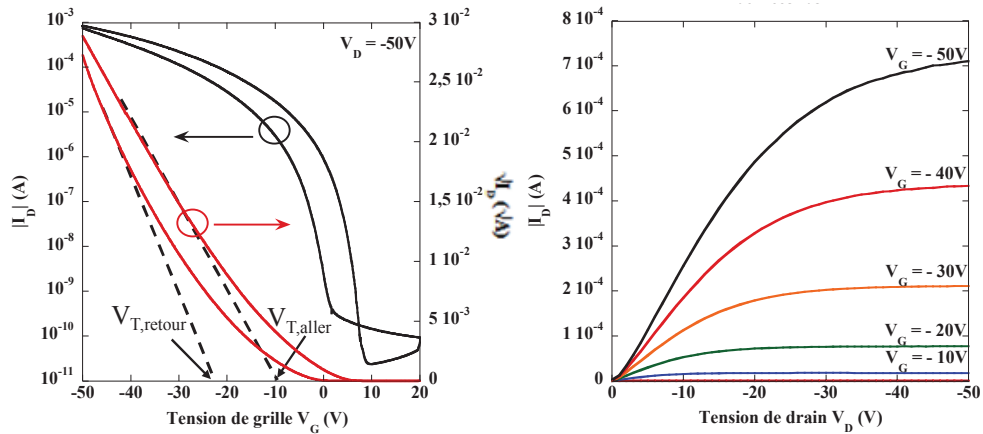


Figure 4-10 : (a) Courbes de transfert $I_D - V_G$ (à gauche) et de sortie $I_D - V_D$ (à droite) d’OFETs réalisés sur SiO_2 non traité. Ces courbes caractérisent un OFET avec $L = 20 \mu m$ et $W = 10 mm$.

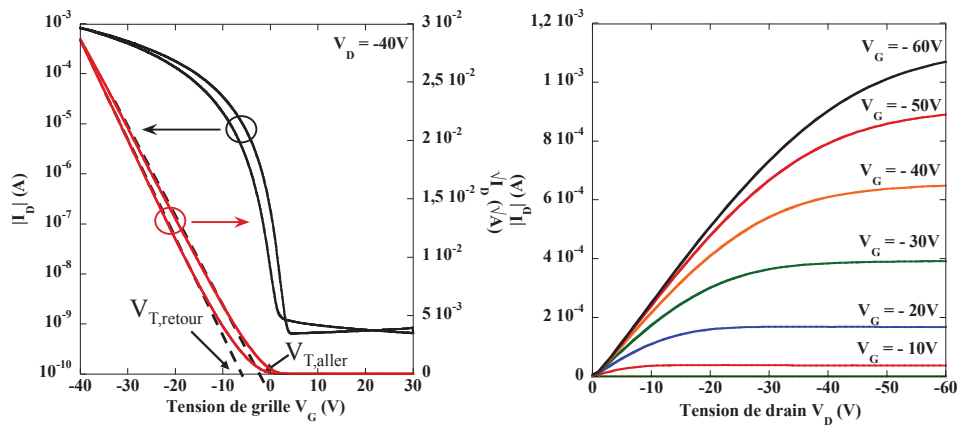


Figure 4-11 : Courbes de transfert $I_D - V_G$ (à gauche) et de sortie $I_D - V_D$ (à droite) d’OFETs réalisés sur SiO_2 traité avec OTS8. Ces courbes caractérisent un OFET avec $L = 20 \mu m$ et $W = 10 mm$.

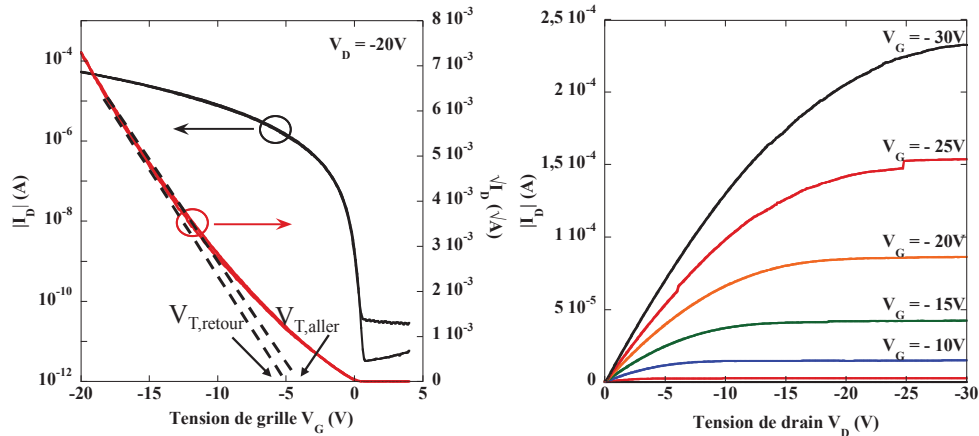


Figure 4-12 : Courbes de transfert I_D-V_G (à gauche) et de sortie I_D-V_D (à droite) d’OFETs réalisés sur SiO_2 traité avec OTS. Ces courbes caractérisent un OFET avec $L = 20 \mu\text{m}$ et $W = 10 \text{mm}$.

	Mobilité μ (cm^2/Vs)	Ecart type normalisé	Mobilité maximale (cm^2/Vs)	Tension seuil V_T (V)	I_{on}/I_{off}	Hystéresis (V)	SS (V/décade)
SiO_2	0,03	0,7	0,07	-10,3	$4,2 \times 10^7$	9,5	3,6
OTS8	0,1	0,5	0,3	-2,9	$1,1 \times 10^7$	4,7	2,8
OTS	0,4	0,2	0,6	-1,8	$1,7 \times 10^8$	0,3	0,6

Tableau 4-6 : Tableau récapitulatif des performances des OFETs en fonction du diélectrique. La mobilité est calculée dans le domaine de saturation. Les moyennes sont effectuées sur 16 OFETs.

Comparaison des performances avec et sans traitement du diélectrique

La modification de la surface du SiO_2 conduit à une amélioration des performances. En effet, on observe une augmentation de la mobilité d’un facteur 3 et 13 dans le cas de l’OTS8 et de l’OTS respectivement (Tableau 4-6). La diminution de la pente sous le seuil et de la tension seuil sont les signes d’une densité de pièges réduite à l’interface

SCO/diélectrique (cf § 2.2.2). Par ailleurs, alors qu'une forte hystérésis est présente dans les courbes de transfert des OFETs dont le SiO₂ n'a pas subi de traitement, la modification du diélectrique par OTS8 et OTS tend à la diminuer jusqu'à conduire à une superposition quasi parfaite des courbes de transfert aller et retour pour l'OTS. Cet élément tend à appuyer l'hypothèse d'une meilleure qualité de l'interface SCO/diélectrique dans le cas d'un traitement du diélectrique. Enfin, un écart type plus faible indique également une moindre dispersion de la mobilité pour les OFETs avec traitements OTS8 et OTS.

De façon générale, bien que les deux SAMs conduisent tous deux à une amélioration des performances, l'OTS semble le traitement de surface le plus efficace pour obtenir une interface SCO/diélectrique facilitant le transport des charges.

4.1.3 Discussion sur l'influence de la modification de la surface du diélectrique sur les caractéristiques des OFETs

Les caractéristiques du diélectrique (tension de surface, rugosité) et leurs impacts sur la morphologie du pentacène évoqués précédemment peuvent nous permettre de comprendre les causes de l'amélioration des performances.

Intéressons nous dans un premier temps à la diminution de la tension seuil, de l'hystérésis et de la pente sous le seuil. Ces trois paramètres sont révélateurs de la qualité de l'interface. En effet, dans le cas d'une densité de pièges importante, une tension de grille plus élevée est nécessaire pour remplir ces pièges avant de permettre un transport efficace des charges^{26, 27}. L'hystérésis traduit également la présence de défauts à l'interface SCO/diélectrique tels que les groupements hydroxyles²⁸ (cf § 2.2.2.5). Le mode de greffage des SAMs de type trichlorosilane (cf § 3.4.2.2) conduit à une passivation des pièges à l'interface^{29,30,31} et constitue une voie d'explication à la réduction de la tension seuil, de l'hystérésis et de la pente sous le seuil. D'autre part, la composante polaire de la tension de surface des SAMs étudiés étant très faible, la densité de dipôles à l'interface SAMs/pentacène est réduite. Les dipôles de surface étant source d'instabilités³², la surface apolaire de l'OTS8 et de l'OTS peut expliquer l'amélioration de ces trois facteurs.

Les tensions de surface de l'OTS8 et l'OTS étant identiques (Tableau 4-4), les performances devraient, a priori, être très proches. Néanmoins, comme l'indique le tableau 4-6, l'amélioration est plus importante dans le cas de l'OTS. La morphologie des premières couches de pentacène est utile à la compréhension de ce comportement. En effet, alors que des petits grains de pentacène se forment à la surface de l'OTS8, on observe un étalement du pentacène et une croissance en gros grains sur une surface d'OTS. La taille des grains étant plus élevée dans le cas de l'OTS, le nombre de joints de grains sera diminué. Cette réduction de la densité de pièges que constituent les joints de grains²⁵ se manifeste par un transport des charges favorisé et une mobilité accrue suite à un traitement OTS.

Un autre phénomène reste à expliquer. Malgré une croissance apparemment identique du pentacène sur SiO₂ et OTS8, on observe de meilleures performances pour un traitement OTS8. Une explication possible réside dans la réduction de la densité de pièges non pas dans la couche de pentacène, la densité de joints de grains y étant similaire, mais à la surface du diélectrique. En effet, comme expliqué plus haut, le traitement OTS8 permet une passivation des dipôles de surface du diélectrique entraînant une réduction de la tension seuil, de l'hystérésis et de la pente sous le seuil. Le transport des charges étant amélioré, on observe une mobilité plus importante suite au traitement OTS8. En revanche, la morphologie du pentacène ne favorisant pas un transport des charges optimal, la mobilité reste inférieure à celle obtenue dans le cas de l'OTS.

4.1.4 Etude de la stabilité de la solution OTS

Il est important de remarquer que les résultats du Tableau 4-6 présentent les performances moyennées sur 16 OFETs réalisés sur un même wafer, ce qui est relativement peu. **La difficulté à reproduire les performances au cours des expériences et leur dégradation au cours du temps nous ont amenés à nous interroger sur la qualité de la solution d'OTS utilisée pour les greffages.** Dans cette partie, nous nous sommes donc intéressés à la façon dont les performances des OFETs sont affectées par la durée de stockage de la solution d'OTS. Dans ce but, des OFETs dont le diélectrique de grille a été modifié par un greffage d'OTS sont réalisés suivant un protocole identique avec une solution d'OTS issue du même flacon. Cette solution est neuve à l'origine (t_0) et stockée pendant des semaines

avant d'être réutilisée à intervalles réguliers. Lors de chaque greffage un échantillon est gardé à des fins de caractérisations de la couche de SAM pour tenter de comprendre l'origine de la chute des performances.

4.1.4.1 Evolution des performances

Avant de présenter l'évolution des performances de stockage de la solution d'OTS, rappelons les conditions dans lesquelles celles-ci ont été obtenues. Le flacon est ouvert à t_0 puis une fois la quantité nécessaire de solution prélevée, celui-ci est rempli d'argon puis stocké à l'air. Comme il est indiqué dans le protocole de greffage (cf § 3.4.2.4.1), la solution d'OTS est distillée avant chaque dépôt. Les greffages ont été réalisés à différents âges de la solution OTS ($t = 0(t_0)$, 47, 201, 236, 274 et 428 jours). In fine, une solution neuve d'OTS greffée à t_0 est utilisée comme référence pour vérifier si les performances qu'elle permet d'obtenir sont équivalentes à celles obtenues à t_0 . Notons que nous avons gardé tous les autres paramètres identiques : le pentacène est conservé en boîte à gants sous atmosphère inerte, les substrats sont issus d'un même lot de wafers commerciaux.

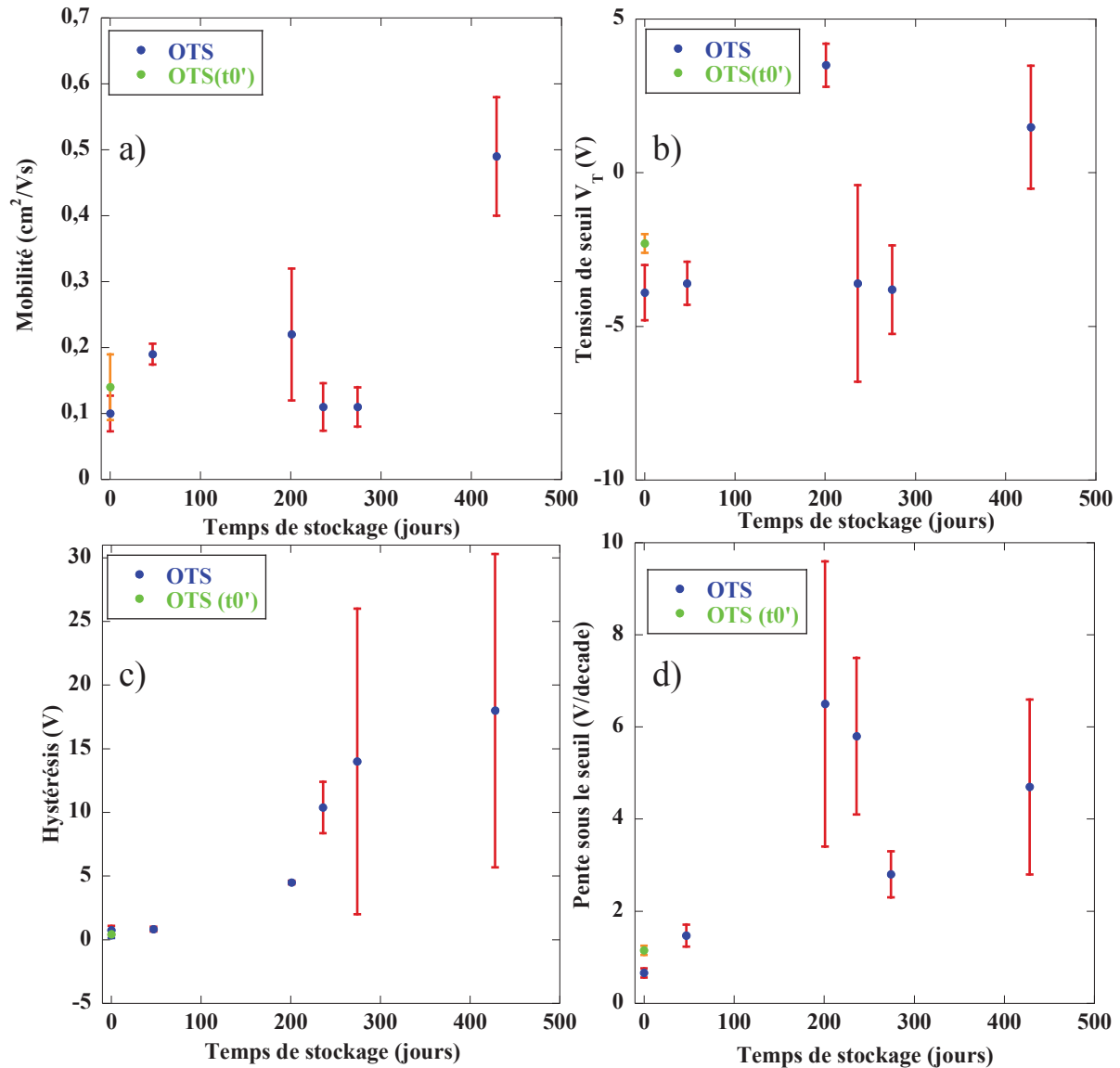


Figure 4-13 : Evolution temporelle a) de la mobilité μ , b) de la tension seuil V_T , c) de l'hystérésis et d) de la pente sous le seuil. Le temps de stockage indique le nombre de jours écoulés depuis l'ouverture de la bouteille d'OTS à $t = 0$. Une solution neuve d'OTS est testée à t_0' .

Bien que des variations de la mobilité et de la tension seuil soient observées, une tendance en fonction de l'âge de la solution est difficile à extraire. Néanmoins, une dispersion des résultats apparaît avec le temps, ce qui est confirmé par le comportement de l'hystérésis et de la pente sous le seuil. En effet, la détérioration de ces deux paramètres avec l'âge de la solution est flagrante. Après 6 mois de stockage, l'hystérésis et la pente sous le seuil ont non seulement fortement augmenté mais leur dispersion s'est également accrue alors que la mobilité apparaît stable voire améliorée. La mobilité ne semble donc pas être un paramètre

sensible dans cette étude, l'hystérésis et la pente sous le seuil apparaissant plus impactées par le vieillissement de la solution. Enfin, l'utilisation d'une solution neuve d'OTS nous a permis de revenir à des performances proches de celles atteintes initialement. Cette observation confirme l'influence de l'âge de la solution d'OTS sur les caractéristiques des OFETs. Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution des caractéristiques de la solution d'OTS et de la couche greffée.

4.1.4.2 Analyse de la couche OTS

L'étude réalisée à la section 4.1.1 a mis en évidence l'influence notoire des caractéristiques (énergie de surface, rugosité) de la surface de dépôt sur la croissance du pentacène et par conséquent sur les paramètres électriques. Par conséquent, le caractère hydrophobe mesuré par angle de contact et la rugosité estimée par AFM pourront nous renseigner sur la qualité de la couche de SAMs et nous aider à comprendre les causes de la détérioration des performances des OFETs.

4.1.4.2.1 Angle de contact et rugosité

De nombreuses études^{33,34,35} ont mis en évidence que la présence d'agrégats d'OTS adsorbés à la surface du substrat entraînait une augmentation de l'angle de contact avec une goutte d'eau. Les couches ainsi obtenues présentaient une faible organisation des molécules de SAM et une rugosité élevée. Or il est avéré que l'angle de contact dépend fortement de l'état de surface et par conséquent de la qualité de la couche de SAMs. Un vieillissement de la solution d'OTS peut se traduire par la formation d'agrégats en solution venant perturber l'organisation des molécules comme c'est le cas pour un greffage dans des conditions humides (cf § 3.4.2.3.2). La Figure 4-14 présentant l'évolution de l'angle de contact en fonction de l'âge de la solution d'OTS, permet de mettre en évidence l'augmentation de l'angle de contact.

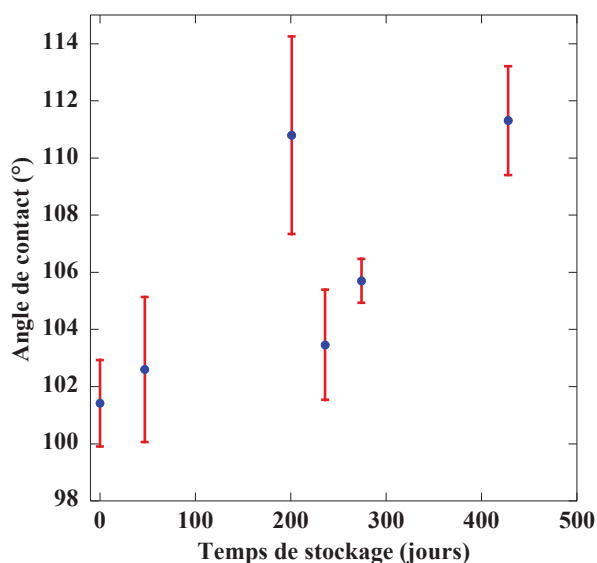


Figure 4-14 : Evolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur un substrat SiO₂ après traitement OTS.

Au cours du temps, l'angle de contact présente une tendance à augmenter. Ce comportement peut signifier la présence d'agrégats à la surface⁵ entraînant une mauvaise organisation de la couche. Cette hypothèse est renforcée par une hystérésis et une pente sous le seuil se dégradant avec l'âge de la solution. La formation d'agrégats peut être due à une concentration d'eau élevée au cours du greffage (cf § 3.4.2.3.2) pouvant provenir des solvants. Or, la teneur en eau dans les solvants utilisés étant faible, ceux-ci ne peuvent être responsables de la présence d'agrégats. En effet, dans le cas d'une couche de SAMs de mauvaise qualité, la passivation des groupements OH, sources de pièges pour les porteurs de charges, est moins efficace, ce qui pourrait être une raison de la dégradation des performances. De plus, comme il a été mis en évidence dans les travaux de Wang et Lieberman⁵, la présence d'agrégats est accompagnée d'une augmentation de la rugosité de la couche. Nous nous sommes donc intéressés à la rugosité des différentes couches d'OTS réalisées. Néanmoins, cette étude ayant été réalisée après fabrication des OFETs, nous ne disposons des rugosités des couches d'OTS que pour $t = 0$ et à $t = 274$ jours, on obtient des valeurs rms de 0,16 nm et 0,18 nm respectivement. Les rugosités étant très proches, ce paramètre ne permet pas d'expliquer les différences de performances observées.

A ce stade de l'étude, les aspects morphologiques de la couche de SAMs (angle de contact et rugosité) ne peuvent être rendus responsables des variations des performances

comme c'est le cas dans l'étude de Ito et coll.³⁶ avec le vieillissement de la solution d'OTS. Les conditions de greffage, et notamment la présence importante d'eau éventuelle, n'étant pas la cause de la détérioration de la couche d'OTS, le paramètre restant pouvant influencer le greffage est le stade de purification de la solution d'OTS.

4.1.4.2.2 Spectroscopie Raman

La formation d'une couche dense et organisée de SAMs est obtenue grâce à la réaction des groupements Si-Cl₃ avec les molécules H₂O présentes en surface du SiO₂. Ce mode de greffage a lieu dans des conditions dites « sèches » et a été décrit en détails précédemment (cf § 3.4.2.3.2). Dans une solution ouverte depuis quelques mois, comme c'est notre cas, on peut s'attendre à une présence d'eau importante entraînant la formation d'agrégats (cf § 3.4.2.3.2). Ceux-ci peuvent être éliminés grâce à la distillation mais les molécules non agrégées dont les groupements d'attache ne sont plus Si-Cl mais Si-OH en raison d'un début d'hydrolyse, ne peuvent être discriminées. Ces liaisons Si-OH peuvent être la cause d'agrégats lors du greffage et empêcher un greffage des molécules de manière ordonnée sur toute la surface. Ce phénomène peut être relié au comportement des molécules d'OTS en conditions humides. Pour valider cette hypothèse, nous avons réalisé les spectres Raman de deux solutions provenant d'une même bouteille d'OTS ayant été ouverte plusieurs fois à l'air mais gardée sous argon pendant 2 mois. Le premier échantillon est un extrait de cette solution et le deuxième est un distillat de cette solution réalisé juste avant l'analyse et conservé sous argon.

Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur la détection des photons diffusés de façon inélastique après interaction avec les molécules de l'échantillon. Dans le cas d'une diffusion Raman, une partie des photons incidents est diffusée avec un changement de fréquence. On parle de raie Stokes si la fréquence du photon diffusé ν est inférieure à celle du photon

incident ν_0 et de raie anti-Stokes dans le cas contraire ($\nu > \nu_0$). La différence entre la fréquence des photons incidents et diffusés renseigne sur la nature chimique de la molécule.

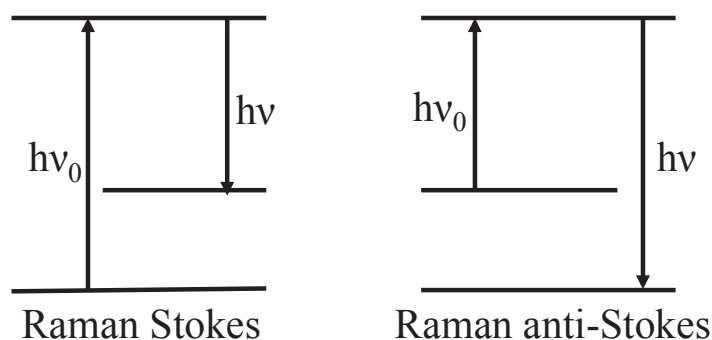


Figure 4-15 : Mécanisme de diffusion Raman

Cette technique est donc basée sur le même phénomène physique que la spectroscopie IR: les vibrations des liaisons entre atomes correspondent à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. Néanmoins, ces deux types de spectroscopie sont complémentaires car la nature des interactions fait que certaines vibrations ne sont actives qu'en spectroscopie IR et d'autres ne le sont qu'en spectroscopie Raman.

Spectroscopie Raman sur les solutions d'OTS

La Figure 4-16 présente les spectres Raman des deux solutions. Sur ces spectres et plus précisément sur le zoom, le pic correspondant à la liaison Si-OH est présent dans les deux cas. La distillation n'apparaît donc pas comme un moyen efficace pour débarrasser la solution d'OTS des liaisons Si-H indésirables pour un greffage de bonne qualité.

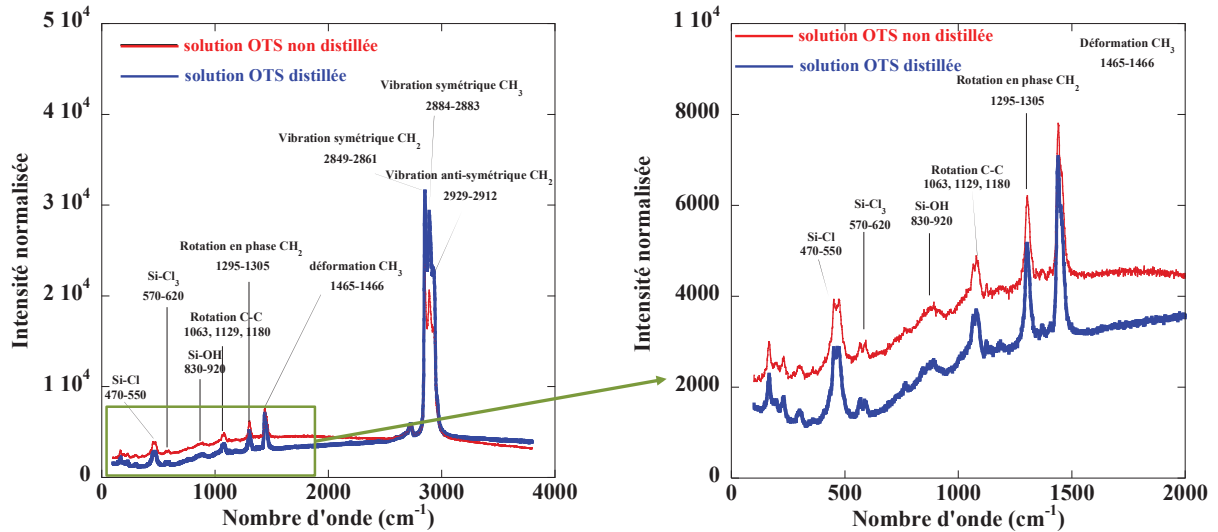


Figure 4-16 : Spectres Raman réalisés sur une solution d’OTS non distillée et sur une solution distillée, à droite grossissement de l’encart de la figure de gauche, le pic Si-OH est bien visible.

Bien que les caractéristiques physiques des couches d’OTS, la rugosité et l’angle de contact, semblent indiquer que la couche OTS est de bonne qualité, il apparaît que celle-ci présente des défauts que ces techniques ne peuvent identifier. La spectroscopie IR permettrait peut-être de mettre en évidence une détérioration de l’arrangement des chaînes alkyles au cours du vieillissement de la solution. Néanmoins, la dégradation des performances ayant été constatée après fabrication des dispositifs et la spectroscopie Infra Rouge n’étant pas une analyse systématique de la qualité de la couche d’OTS, nous n’avons pu comparer les spectres IR au cours du vieillissement de la solution.

Cette étude du vieillissement de la solution OTS et son impact sur la qualité de couches a donné lieu à la publication d’un article³⁷.

4.1.5 Conclusion sur le traitement de surface du diélectrique

Les transistors dont le diélectrique a subi un traitement par des SAMs, OTS8 ou OTS, permettent d’obtenir des OFETs dont la mobilité est améliorée. Par ailleurs, la tension seuil, l’hystérésis et la pente sous le seuil sont réduites et apportent un avantage dans l’optique d’une intégration de ces dispositifs dans des circuits. Ces diminutions peuvent être

interprétées comme une diminution de la densité de pièges à l'interface SCO/diélectrique grâce au caractère apolaire des SAMs. Cette étude a également mis en évidence l'influence de la morphologie du pentacène sur les performances. Bien que la composante polaire du diélectrique soit réduite grâce au traitement OTS⁸, la morphologie du pentacène n'est pas optimale et n'entraîne pas une augmentation aussi importante des performances comme c'est le cas pour l'OTS, où la croissance en larges grains des premières monocouches favorise le transport des charges.

Nous avons également pu mettre en évidence une dégradation de la pente sous le seuil et de l'hystérésis avec l'âge de la solution OTS. Il apparaît que, malgré une distillation de la solution avant chaque greffage, des liaisons Si-OH restent présentes et perturbent le greffage optimal des SAMs entraînant une détérioration des performances. Ainsi l'utilisation d'une solution neuve d'OTS pour chaque greffage est préférable car cela permet à la fois d'améliorer les performances des transistors et leur reproductibilité.

4.2 Traitement des électrodes

Dans cette partie, nous nous sommes focalisés sur l'interface SCO/électrode. L'injection des charges à cette interface est optimisée lorsque la résistance de contact est minimisée. Ceci peut être obtenu, d'une part, par une meilleure continuité de la couche du SCO de façon à obtenir à sa jonction avec l'électrode une structure cristalline similaire à celle dans le canal et d'autre part, par une réduction de la barrière énergétique entre le SCO et le métal d'électrode.

La modification de la surface des électrodes se fait à l'aide de SAMs. Ces SAMs doivent satisfaire plusieurs paramètres. Premièrement, les électrodes étant en or et le groupement d'accroche étant spécifique de la surface à traiter (cf § 3.3.2.2), les SAMs comporteront un groupement thiol S-H. Deuxièmement, nous travaillons avec des OFETs à base de pentacène, SCO de type p. Afin de favoriser l'injection des trous, le travail de sortie de l'électrode doit être le plus proche possible du niveau HOMO (5,6 eV) du pentacène (cf Annexe 2). Ceci est possible en augmentant le travail de sortie de l'électrode d'or ($\phi = 4,9$ eV) grâce à l'utilisation de SAMs contenant des atomes de fluor³⁸ et créant un dipôle à la surface de l'électrode (cf § 3.3.2.1.2). Enfin, le nombre d'atomes de fluor permettant de faire varier le

travail de sortie, nous avons choisi d'étudier l'influence de la longueur de la chaîne fluorée sur les performances. Trois SAMs ont donc été étudiés : le pentafluorobenzenethiol PFBT, le 1H,1H,2H,2H-perfluorohexanethiol (PFHT) et le 1H,1H,2H,2H-perfluorodecanethiol (PFDT) (cf § 3.3.2.3).

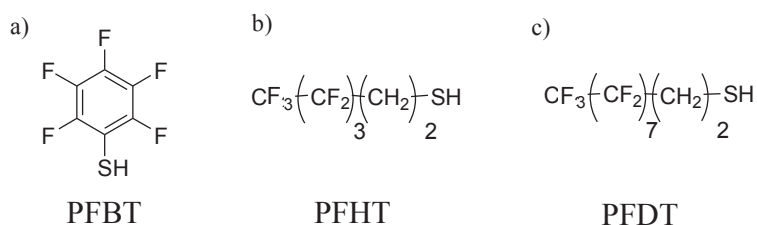


Figure 4-17 : Structure chimique des SAMs modifiant la surface de l'électrode.

4.2.1 Analyse de la surface des électrodes

4.2.1.1 Energie de surface et croissance du pentacène

La différence des énergies de surfaces entre le diélectrique et les électrodes entraîne une discontinuité de la croissance du SCO dans la configuration « Contact Bas », néfaste à l'injection des charges. Lors du traitement des électrodes par les SAMs, le rapprochement de l'énergie de surface des électrodes vers l'énergie de surface du SiO_2 est souhaité. Celles-ci ont été déterminées par mesures d'angle de contact pour chaque traitement et comparées à l'énergie de surface du SiO_2 dans le Tableau 4-7 ci-dessous. La modification des électrodes par les SAM n'entraîne pas de changement significatif de l'énergie de surface, celle-ci se situant toujours autour de 40 mN.m^{-1} . Ces valeurs sont à comparer à celles que nous avons reportées dans le Tableau 4-4 où l'énergie de surface du diélectrique modifié avoisine 25 mN.m^{-1} pour OTS et OTS8.

	γ_s (mN.m ⁻¹)	γ_s^d (mN.m ⁻¹)	γ_s^p (mN.m ⁻¹)
SiO ₂	67 ± 37	29 ± 17	38 ± 20
Au	39 ± 11	36 ± 9	3 ± 2
PFBT	40 ± 15	32 ± 10	8 ± 5
PFHT	37 ± 11	32 ± 8	5 ± 3
PFDT	36 ± 8	33 ± 6	3 ± 2
Pentacène	47 ± 3	47 ± 3	0,2 ± 0,1

Tableau 4-7: Résumé des énergies de surfaces suivant le traitement des électrodes comparées aux énergies de surface du SiO₂ et du pentacène.

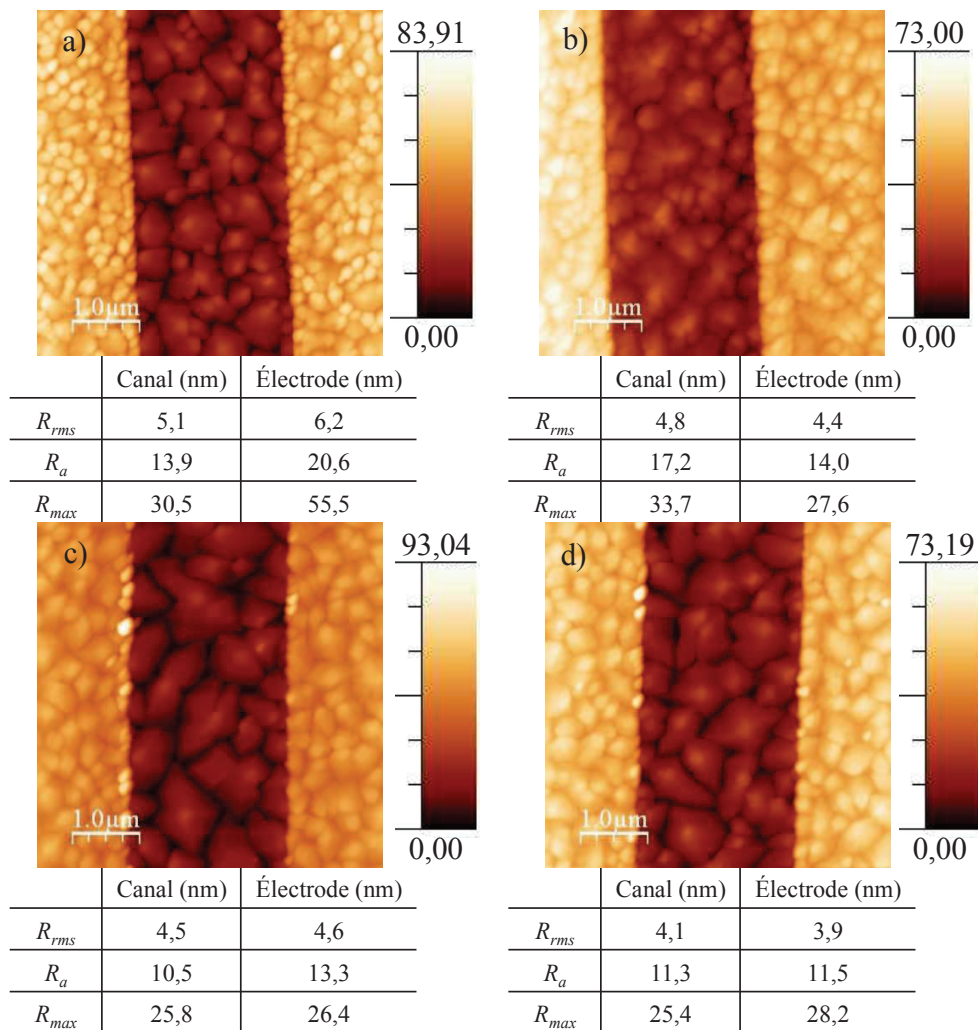


Figure 4-18 : Images AFM en topographie (3 μm × 3 μm) d'une couche de pentacène de 30 nm déposée dans un canal de 2,5 μm. Le diélectrique est SiO₂ et les électrodes en Au n'ont pas subi de traitement (a) ou ont été modifiées avec b) PFBT, c) PFHT et d) PFDT. Les tableaux indiquent les valeurs de R_{rms} , R_a et R_{max} pour le film de pentacène déposé dans le canal ou sur l'électrode. Les échelles en z sont en nm.

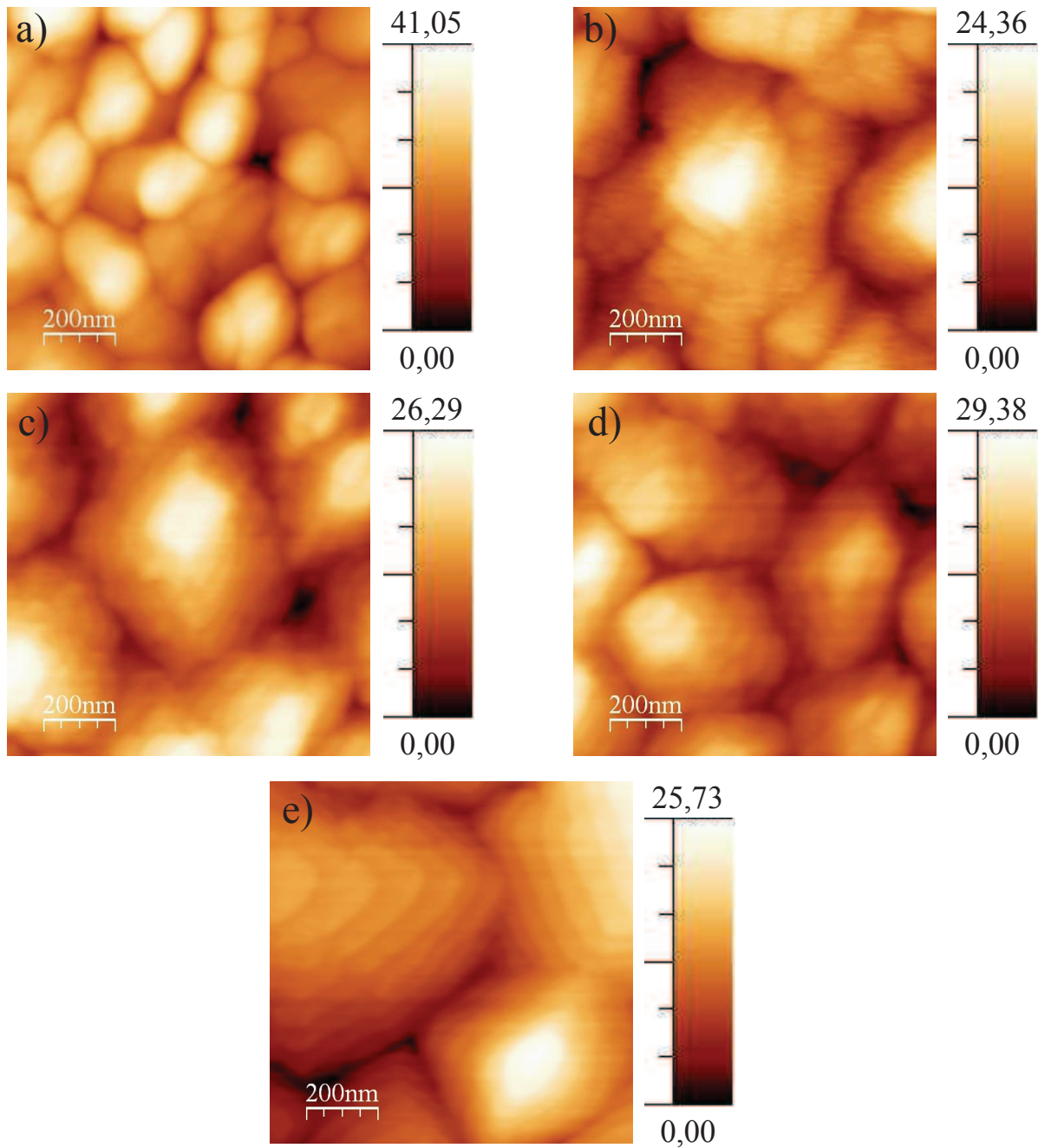


Figure 4-19 : Zoom sur les électrodes et le canal de la Figure 4-18. Images AFM en topographie ($1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$) d'une couche de pentacène de 30 nm déposée sur une électrode Au non traitée et traitée avec b) PFBT, c) PFHT et d) PFDT. e) La croissance du pentacène est comparée à celle sur SiO_2 (dans le canal). Les échelles en z sont en nm.

Malgré la faible variation d'énergie de surface totale, la composante polaire augmente et il semble qu'elle agit sur la croissance du pentacène. En effet, si l'on s'intéresse aux

rugosités R_{rms} d'un film de pentacène déposé dans le canal et sur l'électrode non traitée, on remarque une grande différence entre l'électrode non traitée et l'électrode traitée (Figure 4-18). La rugosité de la couche de pentacène est plus importante dans le cas d'une électrode non traitée que suite au traitement. Il a été montré que ce comportement peut révéler un démouillage important de la surface Au³⁹. A l'inverse, la rugosité est nettement diminuée suite au greffage de SAMs. De plus, le pentacène déposé sur une surface traitée présente des grains se rapprochant du type de grains observé dans le canal. En effet, les grains sont plus larges et des terrasses semblent apparaître comme c'est le cas dans le canal (Figure 4-19). La modification de l'électrode par des SAMs conduit donc à une meilleure continuité de la couche de pentacène.

La morphologie des premières couches de SCO est essentielle pour un transport efficace des charges. L'étude de la croissance du pentacène sur les différents traitements des électrodes, présentée ci-dessus, est basée sur une couche de pentacène de 30 nm. Il est donc nécessaire de caractériser la croissance de quelques monocouches de pentacène en déposant 3 nm. Cette expérience a été mise en place mais comme nous le verrons plus tard, la dégradation de la solution de PFBT n'a pas permis d'obtenir des couches de SAMs de bonne qualité. La croissance du SCO étant liée aux propriétés de la monocouche de SAMs, on ne peut pas comparer la croissance du pentacène sur une couche de SAMs de mauvaise qualité (rugosité élevée par exemple) et sur une couche de SAMs de bonne qualité (telle qu'on la présente ci-dessus).

4.2.1.2 UPS

En plus d'exercer une influence sur la morphologie du pentacène, le traitement de l'électrode par les SAMs entraîne une modification des niveaux électroniques que nous caractériserons par UPS. Cette technique est présentée plus en détails en Annexe 2. Les travaux de sortie calculés à partir des spectres UPS sont résumés dans le diagramme énergétique ci-dessous. Les SAMs conduisent à une augmentation significative du travail de sortie de l'électrode en particulier dans le cas du PFDT (Figure 4-20). Ce phénomène est dû à la présence d'un dipôle^{40,41} à l'interface SCO/métal (cf § 2.3.2.2) entraînant un décalage des

niveaux du vide qui conduit, dans le cas de SAMs fluorées, à une diminution de la barrière d'injection des trous.

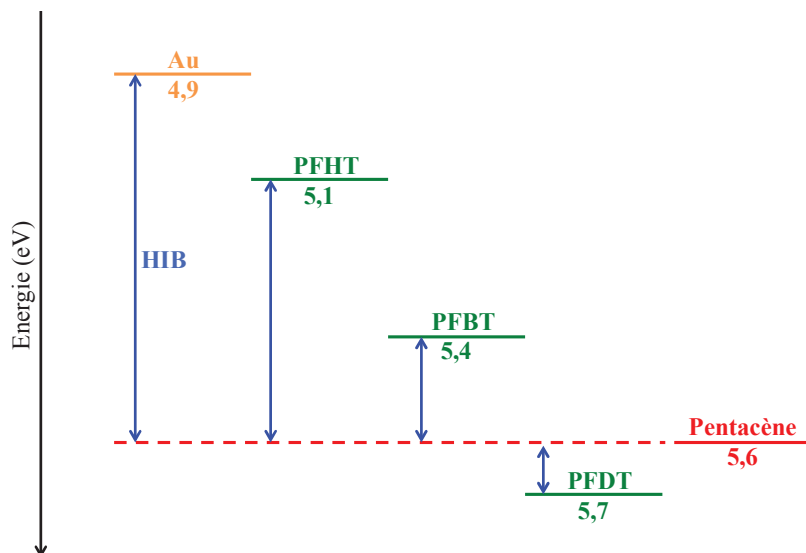


Figure 4-20 : Diagramme énergétique des travaux de sortie des électrodes d'or suivant le SAM utilisé. Les travaux de sortie, donnés avec une incertitude de 0,1 eV due à l'appareillage, sont comparés au niveau HOMO du pentacène. La barrière d'injection des trous HIB correspond à la différence entre le niveau HOMO du pentacène et le travail de sortie de l'électrode. Ce diagramme ne tient pas compte des dipôles éventuels à l'interface pentacène/électrode traitée.

4.2.2 Caractérisations électriques

L'étude précédente a mis en évidence les modifications morphologique et électronique engendrées par le traitement des électrodes favorisant l'injection des charges. Nous allons maintenant nous intéresser aux caractéristiques électriques des OFET. La mobilité FET étant dépendante de l'efficacité de l'injection des charges (cf § 2.2.2.1), celle-ci devrait être améliorée suite au traitement des électrodes.

4.2.2.1 Performances

La Figure 4-21 présente quelques exemples de caractéristiques de transfert et de sortie de transistors suivant le traitement de l'électrode. Les dispositifs dont les électrodes sont fonctionnalisées avec les différents SAMs présentent des courants I_D plus importants (4 mA pour la fonctionnalisation PFBT, 2 mA pour PFHT et PFDT) pour $V_G = V_D = -30V$ que dans le cas d'électrodes non traitées (0,2 mA).

Les performances suivant le type de fonctionnalisation sont résumées dans le Tableau 4-8. Les courbes de sortie ne présentant pas de régime de saturation net et ce quel que soit le traitement, les mobilités sont calculées en régime linéaire à partir des caractéristiques de sortie. Tout d'abord, la présence des SAMs entraîne une nette amélioration de la mobilité jusqu'à un facteur 4 dans le cas du PFBT. De plus la dispersion de la mobilité et la pente sous le seuil sont réduites par le traitement SAM. Néanmoins, des points négatifs apparaissent suite au traitement des électrodes. La présence d'un fort courant à $V_G = 0V$ observé dans la Figure 4-21 se traduit par une augmentation de la tension seuil. Enfin, on assiste à une importante détérioration de l'hystérésis.

	Mobilité μ_{lin} (cm^2/Vs)	Ecart type normalisé	Mobilité maximale (cm^2/Vs)	Tension seuil V_T (V)	I_{on}/I_{off}	Hystérésis (V)	SS (V/décade)
Au	0,1	0,7	0,2	16,0	$1,9 \times 10^6$	2,3	7,8
PFBT	0,4	0,3	0,6	42,3	$1,4 \times 10^5$	11,2	7,2
PFHT	0,3	0,3	0,4	25,7	$9,8 \times 10^4$	9,9	5,8
PFDT	0,2	0,5	0,3	26,2	$5,8 \times 10^5$	12,6	5,1

Tableau 4-8 : Résumé des performances d'OFETs dont les électrodes Au ont subi ou non un traitement. Chaque valeur présentée résulte d'une moyenne sur une série de 16 transistors réalisés sur un même substrat.

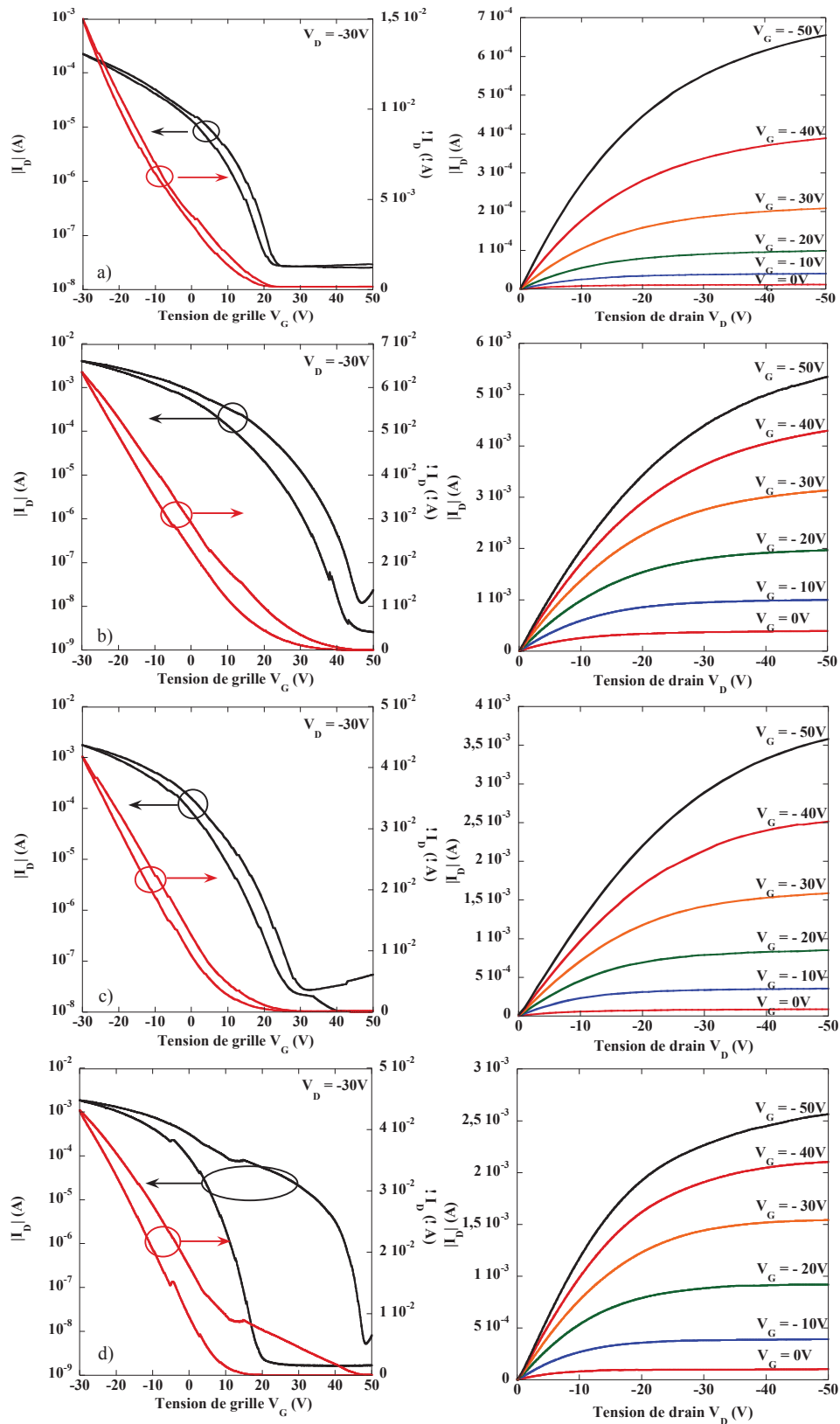


Figure 4-21 : Courbes de transfert I_D - V_G (à gauche) et de sortie I_D - V_D (à droite) d'OFETs dont les électrodes Au n'ont pas été modifiées (a) ou ont été traitées avec les SAMs b) PFBT, c) PFHT et d) PFDT. Ces courbes caractérisent un OFET avec $L = 20 \mu\text{m}$ et $W = 10 \text{ nm}$.

4.2.2.2 La résistance de contact R_C

Nous avons vu précédemment que la mobilité est liée à la résistance de contact (cf § 2.2.2.1). Ainsi, la compréhension de la relation entre l'amélioration de la mobilité et les traitements de l'électrode nécessite le calcul de la résistance de contact R_C . De plus, celle-ci étant liée à la qualité de l'injection des charges, plus R_C est faible, plus l'injection des charges est efficace. La résistance de contact est calculée grâce à la méthode TLM (cf § 2.3.2.3), dont un exemple est présenté Figure 4-22 et les valeurs sont données dans le Tableau 4-9. Une diminution de R_C suite au traitement des électrodes est observée, R_C étant minimale pour PFBT. En outre, la dépendance de R_C en fonction de V_G , dont la cause a été expliquée précédemment (cf § 2.3.2.3), est clairement présente.

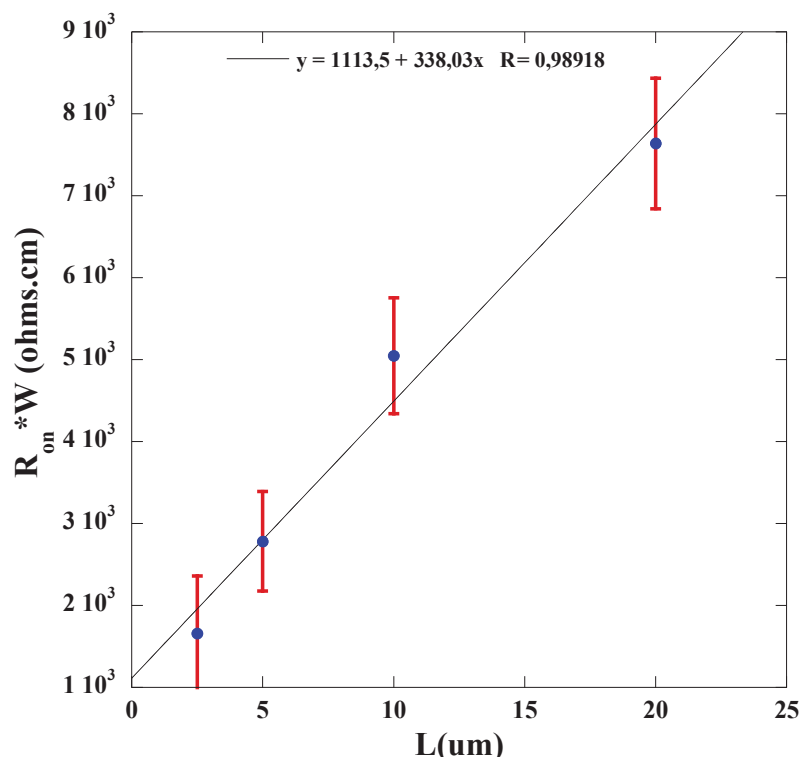


Figure 4-22 : Exemple d'extraction de la résistance de contact R_C à partir du tracé de la résistance totale R_{on} en fonction de la longueur du canal L à $V_G = -20V$ dans le cas d'un traitement PFBT de l'électrode. L'ordonnée à l'origine correspond à R_C .

	$R_C@V_G = -10V$ (k Ω)	$R_C@V_G = -20V$ (k Ω)
Au	$9,7 \pm 4,6$	$6,8 \pm 2,8$
PFBT	$2,7 \pm 0,6$	$1,1 \pm 0,4$
PFHT	$3,6 \pm 0,8$	$2,4 \pm 0,6$
PFDT	$8,8 \pm 2,2$	$5,4 \pm 0,8$

Tableau 4-9 : Résumé des résistances de contact R_C extraites grâce à la méthode TLM et à partir des courbes de sortie I_D-V_D .

4.2.2.3 Mobilité sans l'influence de R_C

La mobilité macroscopique du transistor dépend de la résistance de contact mais, le modèle développé par Hamadani et Natelson⁴² permet de s'en affranchir et de calculer la mobilité d'effet de champ effective grâce à la relation suivante :

$$\frac{\partial \left[\left(\frac{\partial R_{on}}{\partial L} \right)^{-1} \right]}{\partial V_G} = \mu_{FE} wC \quad [6]$$

	Mobilité non corrigée μ_{lin} (cm ² /Vs)	Mobilité corrigée μ_{cor} (cm ² /Vs)
Au	$0,10 \pm 0,07$	$0,3 \pm 0,04$
PFBT	$0,4 \pm 0,1$	$0,70 \pm 0,10$
PFHT	$0,3 \pm 0,1$	$0,50 \pm 0,01$
PFDT	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 4 \times 10^{-3}$

Tableau 4-10 : Comparaison des mobilités avant et après correction de R_C .

La résistance de contact joue un rôle significatif dans la mobilité, puisque la mobilité corrigée est améliorée de près d'un facteur 2 dans le cas d'électrodes traitées et d'un facteur 3 pour une électrode non modifiée (Tableau 4-10).

L'affranchissement de l'effet de R_C devrait nous permettre d'accéder à la mobilité intrinsèque du pentacène, identique quel que soit le traitement de l'électrode. Néanmoins, il est important de noter que malgré la correction de la mobilité par R_C , les mobilités obtenues ne sont pas égales. Ce comportement a déjà été observé⁴³ mais n'a pas trouvé d'explications. La résistance de contact n'est donc pas le seul paramètre influant sur la mobilité.

4.2.3 Discussion sur l'influence du traitement des électrodes sur les caractéristiques OFETs

La réduction de la résistance de contact observée suite au traitement de l'électrode peut être attribuée à deux phénomènes. D'une part, la rupture de morphologie entre les grains de pentacène dans le canal (sur SiO_2) et sur les électrodes est beaucoup moins prononcée lorsque les électrodes sont traitées. Cette continuité de la couche de SCO favorise l'injection des charges. D'autre part, l'augmentation du travail de sortie des électrodes conduit à une diminution de la barrière d'injection des trous. Là encore, cette modification facilite l'injection des charges. La corrélation entre la diminution de la barrière d'injection et la diminution de la résistance de contact est vérifiée pour les SAMs PFBT et PFHT. En revanche, dans le cas du PFDT, malgré une barrière d'injection de 0,1 eV (pour comparaison le PFHT présente une barrière d'injection de 0,5 eV), la résistance de contact est très élevée et atteint 11 k Ω (contre 4 k Ω pour le PFHT). Le caractère isolant des chaînes alkyles permet selon toute vraisemblance d'expliquer ce phénomène car l'injection tunnel des charges à travers cette couche isolante est très dépendante de son épaisseur.⁴⁴

Ainsi, une morphologie homogène à l'interface diélectrique/électrode et une barrière d'injection des trous réduite conduisent à une diminution de la résistance de contact. Cette amélioration explique l'augmentation de la mobilité μ_{lin} . Par ailleurs, la mobilité calculée μ_{cor} sans l'influence de R_C permet d'atteindre des valeurs de 0,7 cm²/Vs dans le cas du PFBT.

Néanmoins, le traitement de l'électrode entraîne un important décalage de la tension seuil vers les tensions positives, une pente sous le seuil accrue ainsi qu'une forte hystérésis. L'augmentation de la tension seuil peut être attribuée au dipôle créé par les SAMs, ce comportement ayant déjà été observé, au cours des études de Pernstich et coll.⁴⁵ et Kobayashi et coll.⁴⁶, suite au traitement par des SAMs fluorées du diélectrique. En effet, le dipôle, dû au

groupement de tête $-CF_3$ fortement électronégatif, conduit à une accumulation de trous à l'interface SCO/diélectrique. Ce dipôle induit a le même effet que l'application d'une tension de grille et explique les forts courants drain I_D obtenus suite au traitement des électrodes.

4.2.4 Etude de la stabilité de la solution PFBT

Au cours des expériences, une détérioration des performances a été observée. Les solutions de SAMs fluorées sont stockées à température et atmosphère ambiantes, comme indiqué par le fabricant (Sigma-Aldrich). La mobilité (Figure 4-23) et la résistance de contact (Figure 4-24) ont été comparées pour des OFETs réalisés dans les mêmes conditions à 3 mois d'intervalle. Une nette diminution de la mobilité accompagnée d'une augmentation de la résistance de contact nous a amené à douter de la qualité du greffage des SAMs.

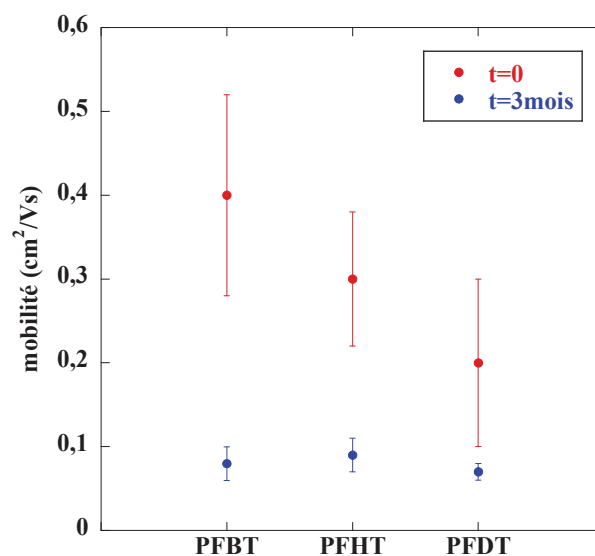


Figure 4-23 : Evolution de la mobilité μ_{in} en fonction du temps d'OFETs dont l'électrode a été traitée avec des SAMs fluorées.

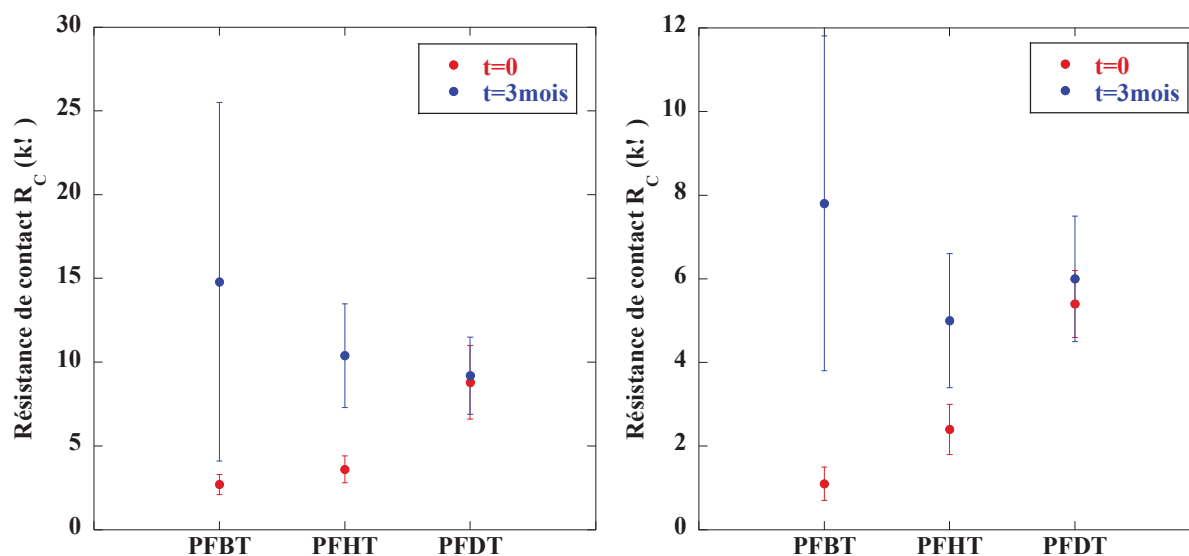


Figure 4-24 : Evolution de la résistance de contact à $V_G = -10V$ (à gauche) et $V_G = -20V$ (à droite) en fonction du temps d'OFETs dont l'électrode a été traitée avec des SAMs fluorées.

Rappelons que la résistance de contact a deux origines : une origine électronique, la barrière d'injection des charges et une origine morphologique, la continuité de croissance du SCO à l'interface diélectrique/électrode.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la modification électronique induite par le PFBT. En effet, une faible modification du travail de sortie de l'électrode, voire aucune modification, pourrait être due à un greffage de mauvaise qualité. Pour vérifier cette hypothèse, deux électrodes d'or, une traitée avec un PFBT ouvert depuis plusieurs mois (dit « PFBT vieux ») et une traitée avec un PFBT fraîchement ouvert (dit « PFBT neuf »), ont été étudiées en spectroscopie UPS. Les résultats révèlent des travaux de sortie similaires pour les deux électrodes. L'augmentation de la résistance de contact ne peut donc pas être imputée à une barrière d'injection des trous élevée.

Dans un second temps, la croissance du pentacène à l'interface diélectrique/électrode a été caractérisée.

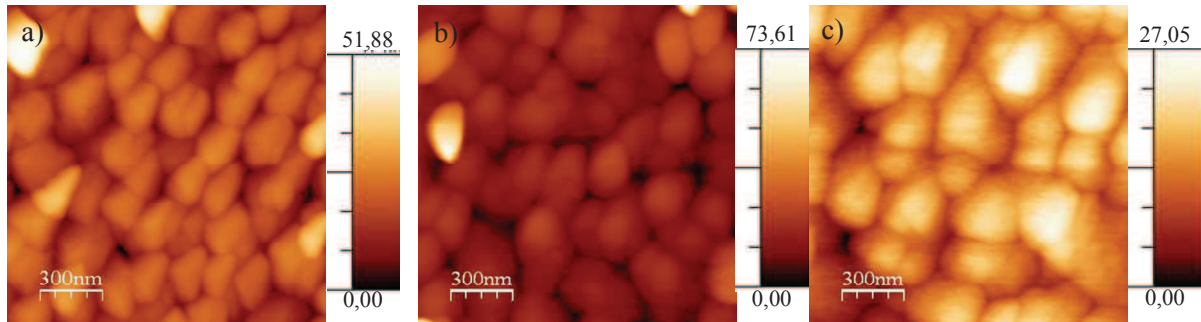


Figure 4-25 : Images AFM en topographie ($1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$) d'une couche de pentacène de 30 nm déposée sur une électrode d'or a) non traitée et traitée avec b) un PFBT vieux et c) un PFBT neuf. L'échelle en z est indiquée en nm.

	Au	PFBT vieux	PFBT neuf
R_{rms} (nm)	6,3	7,1	4,4
R_a (nm)	18,7	15,7	13,8
R_{max} (nm)	51,9	73,6	27,1

Tableau 4-11 : Rugosités comparées d'un film de pentacène déposé sur une électrode traitée avec un PFBT ouvert et un PFBT neuf.

La morphologie du film de pentacène déposé sur l'électrode traitée avec le PFBT vieux ou le PFBT neuf présente des différences notables. Des grains de petite taille et une rugosité élevée sont observés dans le cas d'une croissance sur PFBT vieux. La morphologie de la couche de pentacène déposée sur PFBT vieux est similaire à celle déposée sur Au (Figure 4-25). Dans le cas du PFBT neuf, la taille des grains et la rugosité tendent à se rapprocher de celle observée sur SiO_2 (Figure 4-19 et Figure 4-25), la rupture de morphologie de la couche de pentacène à l'interface diélectrique/électrode est ainsi atténuée. En revanche, il semble que la discontinuité de cette couche soit accentuée dans le cas d'un dépôt sur une électrode modifiée avec un PFBT vieux, ce qui peut expliquer ainsi l'augmentation de la résistance de contact.

L'augmentation de la rugosité de la couche de pentacène déposée sur un PFBT vieux peut s'expliquer par une rugosité élevée de la couche de PFBT. En effet, l'oxydation des thiols entraîne la formation de disulfides, agrégats qui peuvent être adsorbés à la surface de l'électrode et conduire à une rugosité importante de la couche de PFBT.



Cette dégradation ayant été observée en fin d'étude, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée par spectroscopie Raman par exemple afin d'identifier la présence de liaisons S-S dans la solution de PFBT.

4.3 Effets cumulatifs du traitement des interfaces OSC/diélectrique et OSC/électrode

Les études précédentes ont permis d'établir une relation entre la modification des interfaces à l'aide de SAMs, d'un côté l'interface OSC/diélectrique et d'un autre côté l'interface OSC/électrode, et l'accroissement des performances⁴⁷. Dans le but de bénéficier des améliorations apportées par chacun des traitements, nous avons choisi de les cumuler dans un même dispositif. Ainsi, l'OTS étant le traitement du diélectrique permettant d'atteindre les meilleures performances en termes de mobilité, de vitesse de commutation (pente sous le seuil) et de stabilité (hystérésis), celui-ci est choisi pour modifier le diélectrique. De même, les faibles résistances de contact ainsi que les mobilités accrues μ_{in} obtenues suite au greffage du PFBT nous ont conduits à utiliser ce SAMs pour le traitement de l'électrode. Cette combinaison de traitement nous a permis d'atteindre des mobilités moyennes μ_{sat} élevées de 1,3 cm²/Vs avec des maximas à 2,6 cm²/Vs. Les pentes sous le seuil sont également nettement améliorées en comparaison des OFETs ne disposant que du traitement de l'électrode (Tableau 4-8) avec des valeurs de 0,4 V/décade. Néanmoins, les tensions de seuil négatives élevées, de l'ordre de -20V, ainsi qu'une forte hystérésis ne sont pas satisfaisantes (Figure 4-26).

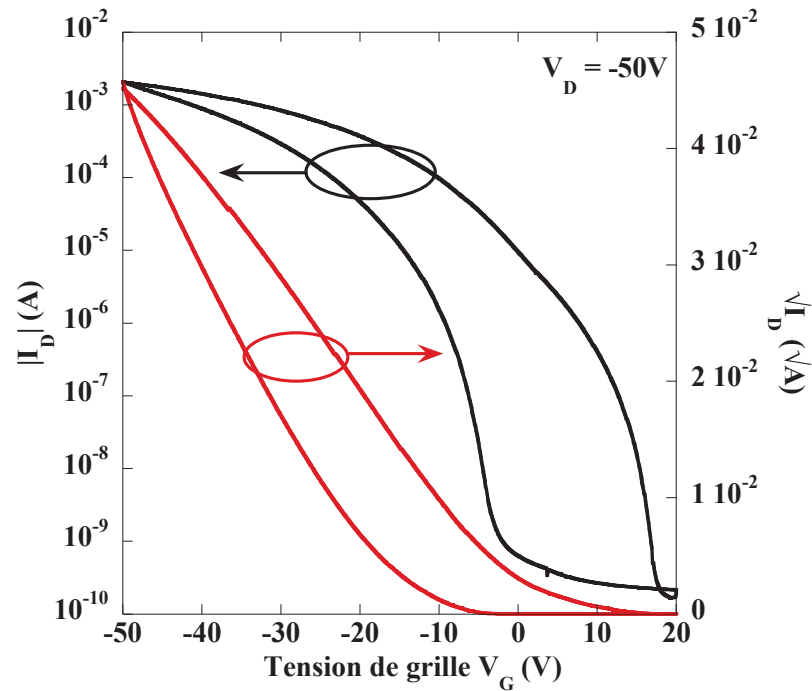


Figure 4-26 : Courbe de transfert I_D - V_G d'un OFET dont le diélectrique et l'électrode ont été modifiés avec les SAM OTS et PFBT respectivement.

Suite aux améliorations effectuées au niveau de la qualité de la modification du diélectrique (utilisation d'une solution d'OTS neuve par exemple) et au vu des faibles tensions de seuil obtenues, nous avons souhaité reproduire cette expérience afin d'abaisser les tensions de seuil. Néanmoins, la dégradation rapide de la solution de PFBT a été une entrave à la validation de ces performances. Celle-ci ayant été observée en fin de thèse nous n'avons pas pu confirmer les résultats mentionnés précédemment.

Chapitre 5 Transistors organiques sur substrats de verre

Les phénomènes morphologiques et électroniques à l'origine des détériorations ou des améliorations des OFETs ont été identifiés au chapitre précédent. Les OFETs réalisés (présentés dans le chapitre 4) sur silicium présentent des mobilités en saturation atteignant $2,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ mais les tensions de fonctionnement, relativement importantes de l'ordre de -20V , sont encore un handicap pour l'intégration dans des circuits.

Dans le but de travailler à faible tension, une forte capacité de diélectrique de grille est nécessaire et celle-ci peut être obtenue de 3 façons (cf § 2.3.1.2.2):

- en utilisant un diélectrique à permittivité diélectrique élevée. Dans ce cas, la forte densité de pièges en surface entraîne l'apparition de phénomènes d'hystérésis et des tensions de seuil élevées;
- en utilisant un diélectrique de permittivité diélectrique moins élevée mais de faible épaisseur à base de SAMs par exemple. Dans ce cas, cette couche ne doit présenter aucun défaut pour ne pas mettre en court circuit le drain et/ou la source avec la grille. Cette condition drastique semble délicate à obtenir;
- en combinant un diélectrique à forte constante et une couche mince de SAMs ou de polymère afin de réduire la densité de pièges surfaciques, ce qui permet de bénéficier des avantages de chacun.

Nous avons donc choisi de travailler avec une grille Al, un diélectrique de grille composé d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 obtenu par anodisation de l'électrode de grille (cf § 3.4.1.1) recouvert d'une couche de SAMs de type acide phosphonique. Les acides phosphoniques ont été sélectionnés pour leur forte réactivité avec Al_2O_3 ¹. Rappelons que la longueur de la chaîne alkyle influence la qualité de la couche, des chaînes plus longues étant plus ordonnées (cf § 3.4.2.2). La morphologie du SCO étant dépendante des propriétés du diélectrique (rugosité, énergie de surface) (cf § 2.3.1.2), nous avons sélectionné des SAMs avec deux longueurs de chaîne alkyle différentes (C8-PA et C18-PA) (cf § 3.4.2.4.2) afin de vérifier les avantages supposés d'un diélectrique bicouche et pour étudier l'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la croissance du SCO et sur les performances des OFETs.

Les polymères permettent également de réduire la rugosité du diélectrique^{2,3} et de modifier son énergie de surface⁴. Le diélectrique a donc été également traité par deux polymères, le PVT (Polyvinyl Triazole) et le PMMA (Polyméthacrylate de méthyle). Les raisons du choix des polymères, reposant sur des critères de rugosité de la couche et de facilité de dépôt (dépôt à la tournette et solubilité dans l'eau pour le PVT), ont été détaillées précédemment (cf § 3.4.3.1). Enfin, ces différents traitements d'interface seront appliqués, aussi bien dans le cas d'OFETs à base de SCO transporteur de trous (pentacène) que d'électrons (C_{60}).

5.1 Caractérisations électriques

5.1.1 Transistors à base de pentacène

Les courbes de transfert (en régime de saturation) des OFETs à base de pentacène dont le diélectrique a été modifié par les SAMs ou par les polymères sont présentées dans la Figure 5-1.

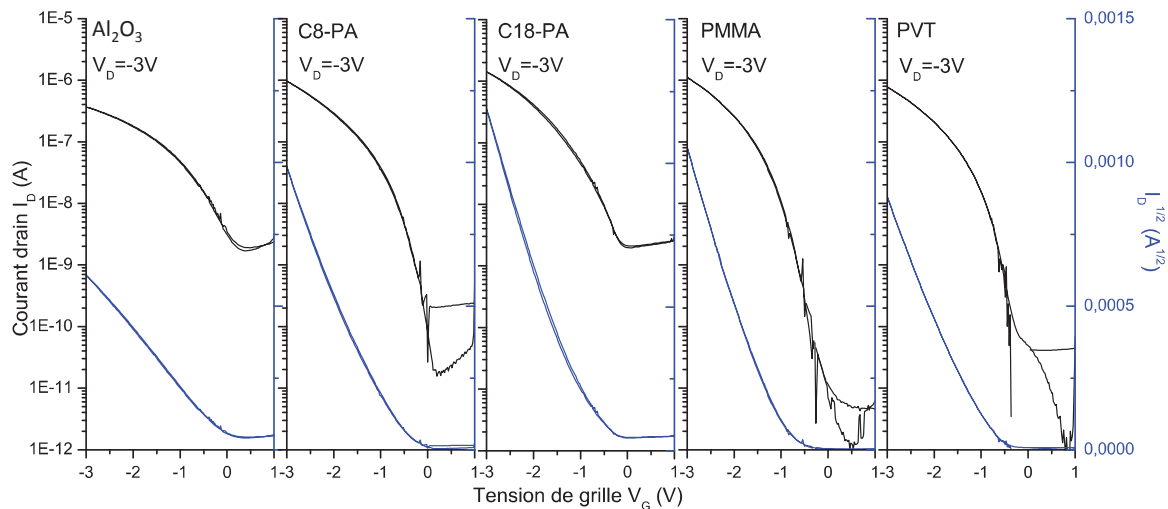


Figure 5-1: Courbes de transfert $I_D = f(V_G)$ et $\sqrt{I_D} = f(V_G)$ des transistors à base de pentacène pour les différents traitements du diélectrique.

De ces courbes ont été extraits les différents indicateurs de performances des transistors : la mobilité en régime de saturation μ_{sat} et en régime linéaire μ_{lin} , la tension seuil V_T , le rapport I_{on}/I_{off} , la pente sous seuil et l'hystérésis. Ces indicateurs sont reportés dans le Tableau 5-1. Les mobilités en régime linéaire et de saturation ont été calculées afin de déterminer de manière qualitative l'influence de la résistance de contact R_C (ce point sera détaillé plus loin). Il n'apparaît pas de différence notable de tension seuil et d'hystérésis suivant le traitement du diélectrique (Tableau 5-1). Malgré un courant I_{on} similaire, le courant I_{off} dépend de la modification du diélectrique. En effet, dans le cas des polymères et plus particulièrement celui du PMMA, le courant I_{off} est nettement réduit. De plus, des vitesses de commutation rapides, i.e. des pentes sous seuil faibles, ont pu être atteintes grâce au traitement du diélectrique et plus clairement dans le cas du PVT. Enfin, le traitement avec les SAMs n'entraîne pas d'augmentation significative de la mobilité en régime linéaire. En revanche, les traitements polymères permettent d'améliorer la mobilité d'un facteur 3 dans le cas du PVT et 7 dans le cas du PMMA.

	Mobilité (cm ² /Vs)		Tension seuil V_T (V)	I_{on}/I_{off}	Pente sous le seuil (V/decade)	Hystérésis (V)
	Linéaire μ_{lin}	Saturation μ_{sat}				
Al ₂ O ₃	0,023	0,025	-0,15	$1,5 \times 10^2$	0,67	0,1
C8-PA	0,033	0,068	-0,76	$6,2 \times 10^4$	0,43	0,02
C18-PA	0,036	0,088	-0,73	7×10^2	0,43	0,06
PMMA	0,14	0,16	-1,09	$1,1 \times 10^6$	0,36	0,04
PVT	0,075	0,078	-0,72	2×10^6	0,25	0,07

Tableau 5-1: Récapitulatif de la mobilité calculée en régime linéaire μ_{lin} ou en régime de saturation, de la tension seuil V_T , du rapport I_{on}/I_{off} , de la pente sous seuil et de l'hystérésis en fonction des différents traitements du diélectrique pour des OFETs à base de pentacène.

Les mobilités linéaires et en saturation, présentées dans le Tableau 5-1, correspondent aux maximas atteints dans la Figure 5-3 et la Figure 5-4 respectivement. Un problème d'alignement du canal sur la grille ne nous a permis de tester tous les transistors, ce qui explique l'absence de moyenne.

Afin de faciliter la comparaison entre les différents traitements et d'identifier le plus efficace, des diagrammes en étoile ont été utilisés pour synthétiser les performances. Sur ces diagrammes nous avons choisi de représenter les paramètres permettant d'apprécier les performances des OFETs (Figure 5-2) : la mobilité en saturation μ_{sat} , la tension seuil, la pente sous le seuil, l'hystérésis et le rapport I_{on}/I_{off} . Bien que des performances similaires soient obtenues pour le C8-PA ou le C18-PA, le C8-PA apparaît plus efficace, principalement dans la réduction de l'hystérésis. En revanche, bien que les mobilités mesurées sur des OFETs ayant subi une passivation de l'oxyde de grille par PMMA soient deux fois supérieures à celles obtenues sur des OFETs traités au PVT, la combinaison des performances (mobilité μ_{sat} , tension seuil, hystérésis, pente sous le seuil et rapport I_{on}/I_{off}) semble similaire.

Ces diagrammes montrent aussi que l'optimisation simultanée de tous les indicateurs de performance ne peut être obtenue par un même traitement. En conséquence, on choisira le type de modification du diélectrique qui permettra d'optimiser le ou les paramètres clé selon le domaine d'application envisagé du transistor.

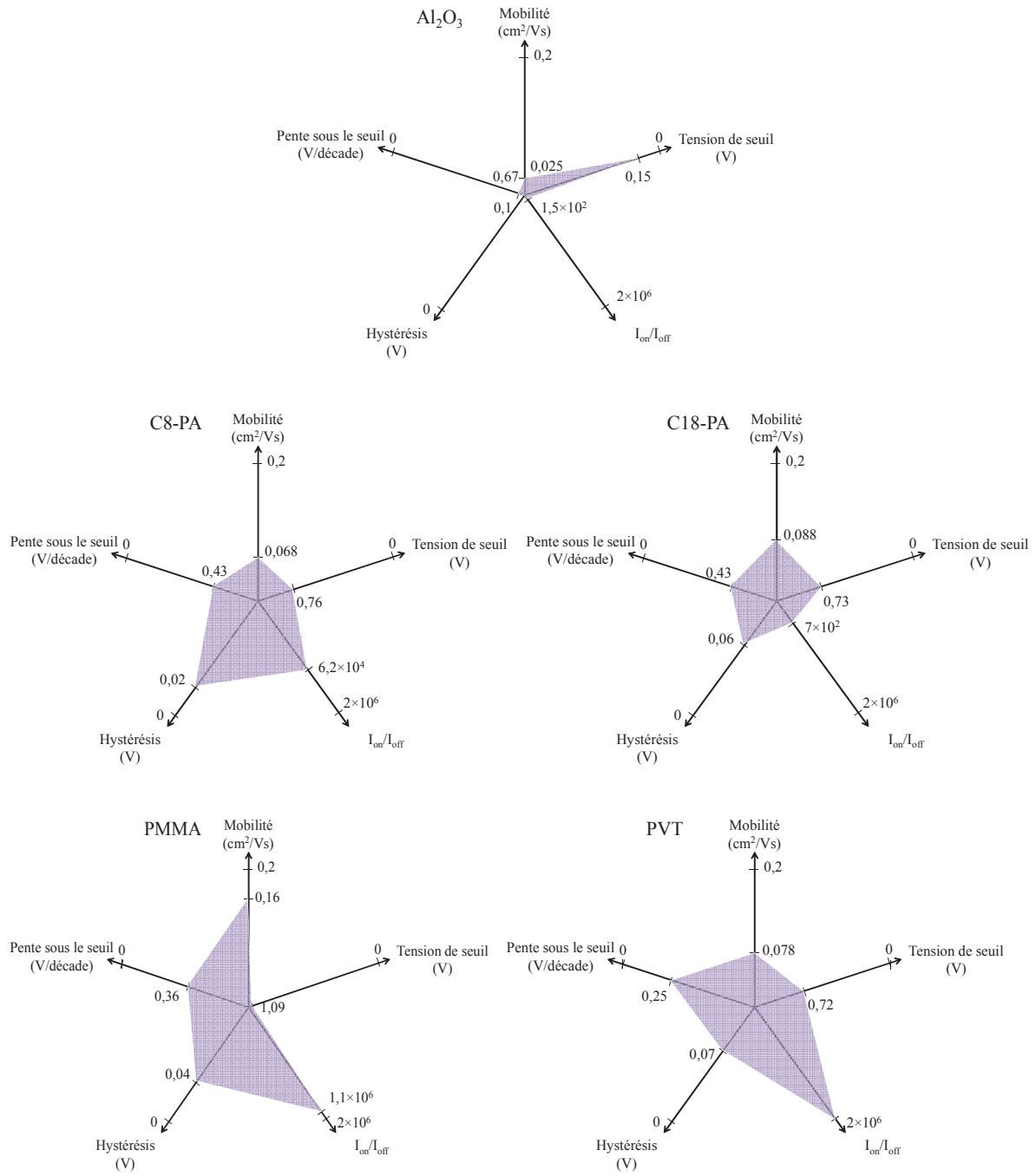


Figure 5-2 : Diagrammes en étoile représentant la mobilité μ_{sat} , la tension seuil V_T , la pente sous le seuil et l’hystérésis pour chacun des traitements du diélectrique d’OFETs à base de pentacène. Les tensions de seuil sont mentionnées en valeur absolue. La mobilité μ_{sat} est représentée de 0 à 0,2 cm^2/Vs , la tension seuil de 0 à 1,1 V, l’hystérésis de 0 à 0,1 V, la pente sous le seuil de 0 à 0,7 V/décade et le rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ de 10^2 à 2×10^6 en échelle logarithmique.

La faible différence entre les mobilités μ_{lin} et μ_{sat} (Tableau 5-1) pour un oxyde nu et un oxyde traité avec PMMA ou PVT peut indiquer une faible résistance de contact R_C . En effet, une résistance de contact importante tend à abaisser la valeur de la mobilité μ_{lin} (dépendante de R_C , cf équation [1]) donc à accroître la différence avec la mobilité en saturation qui elle ne dépend pas de R_C (cf équation [2]).

$$\mu_{lin} = \frac{L}{(R_{on} - R_C)WC(V_G - V_T)} \quad [1]$$

$$\mu = \left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right)^2 \times \frac{2L}{WC} \quad [2]$$

Avec R_{on} la résistance totale, W la largeur du canal, L la longueur du canal, C la capacité par unité de surface, V_G la tension de grille et V_T la tension seuil.

L'influence de la résistance de contact est aussi visible dans l'évolution de la mobilité en régime linéaire en fonction de la tension de grille V_G (Figure 5-3) calculée à l'aide de la relation [3] (cf § 2.2.2.1).

$$\mu_{lin} = \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \times \frac{L}{WCV_D} \quad [3]$$

Avec V_D la tension de drain et I_D le courant de drain.

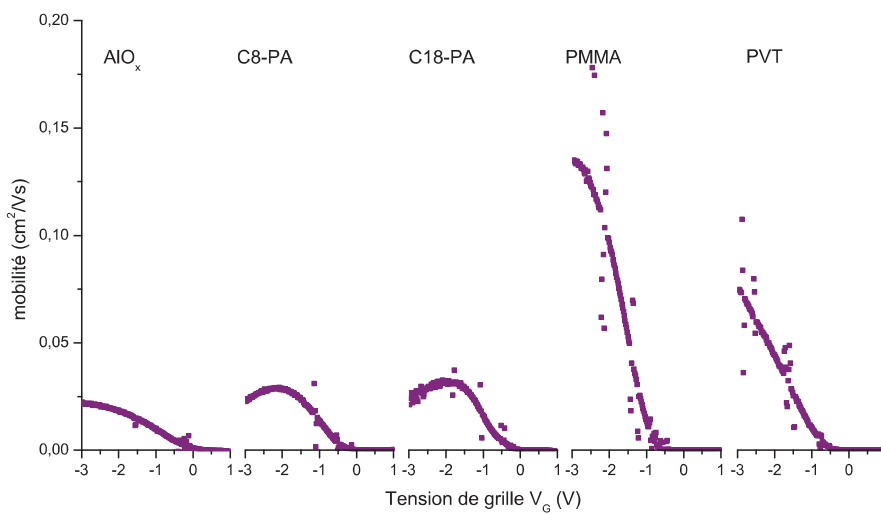


Figure 5-3 : Mobilité μ_{lin} ($V_D = -1V$) en fonction de la tension de grille V_G pour des OFETs à base de pentacène.

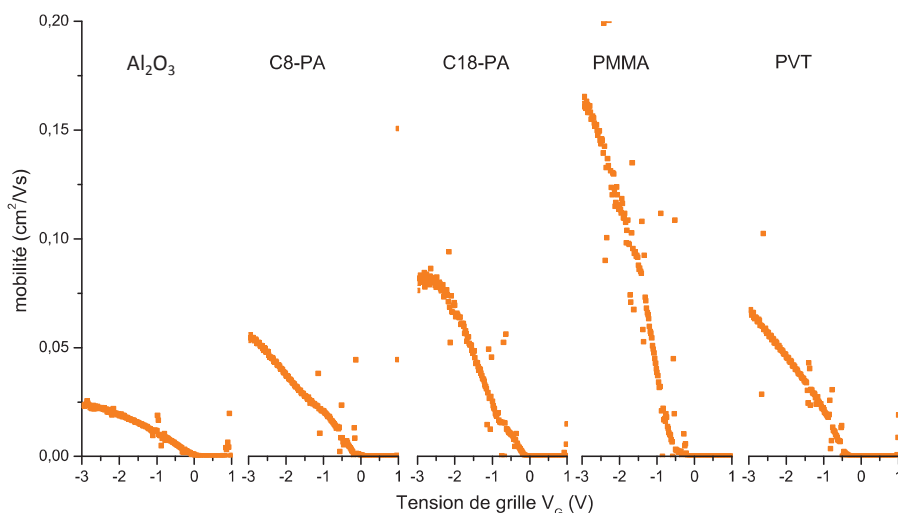


Figure 5-4 : Mobilité μ_{sat} ($V_D = -3V$) en fonction de la tension de grille V_G pour des OFETs à base de pentacène.

Il apparaît que la mobilité est dépendante de la tension de grille V_G . Notons que la mobilité μ_{lin} augmente avec la tension de grille V_G puis diminue à partir de $V_G \sim -2V$ dans le cas des SAMs. Ce comportement a été observé dans de nombreuses études^{5,6}. L'évolution de la mobilité peut se décrire en trois étapes. A faible V_G , les porteurs de charges remplissent progressivement les pièges existants dans des états de la bande interdite et seule une petite fraction d'entre eux peuvent traverser le canal et participer au phénomène de transport. A mesure que V_G augmente, les pièges se remplissent et deviennent inactifs, une fraction croissante des charges parvient à franchir le canal et il en résulte une augmentation de la mobilité. Puis si l'on continue d'augmenter V_G , les résistances de contact deviennent non négligeables et limitent la croissance de I_D , ce qui conduit à une diminution de la mobilité. Cette hypothèse a été validée par les travaux de Horowitz et coll.⁷ qui ont montré qu'en s'affranchissant des résistances de contact, la mobilité continue de croître avec V_G .

Dans le cas de traitements du diélectrique par C8-PA et C18-PA, la chute de la mobilité μ_{lin} est nettement visible. En revanche, dans le cas de Al_2O_3 nu et traité PMMA ou PVT, malgré des courants I_{on} similaires à ceux atteints avec C8-PA et C18-PA, celle-ci n'est pas observée. On peut néanmoins s'attendre aussi à une diminution de la mobilité μ_{lin} pour des tensions de grille V_G plus importantes dans le cas de Al_2O_3 nu et traité PMMA ou PVT. Le rapport entre mobilités en régime de saturation et linéaire est de l'ordre d'un facteur 2 dans les cas C8-PA et C18-PA alors que ce facteur n'est que de 1,1 dans le cas Al_2O_3 nu, PMMA

et PVT (d'après les valeurs issues du Tableau 5-1). Ces deux observations, chute de mobilité μ_{lin} avec V_G (pour un courant I_D donné) et différence plus marquée entre mobilité linéaire et mobilité en saturation pour les dispositifs avec SAMs, tendent à indiquer une résistance de contact plus élevée dans le cas d'un traitement par les SAMs.

Notons par ailleurs, pour des tensions V_G identiques, une chute de la mobilité μ_{sat} en fonction de V_G inexistante ou plus tardive (dans le cas C18-PA) (Figure 5-4) témoignant de l'influence plus faible de la résistance de contact R_C sur la mobilité μ_{sat} .

Nos dispositifs ne présentant pas plusieurs longueurs de canal, le calcul de la résistance de contact par la méthode TLM (cf § 2.3.2.3) n'a pas été possible et cette hypothèse tout comme l'évolution de la mobilité en régime linéaire en fonction de V_G sans l'influence de R_C n'a pu être vérifiée.

5.1.2 Transistors à base de C_{60}

Les caractéristiques de transfert d'OFETs à base de C_{60} suivant le traitement du diélectrique sont données sur la Figure 5-5.

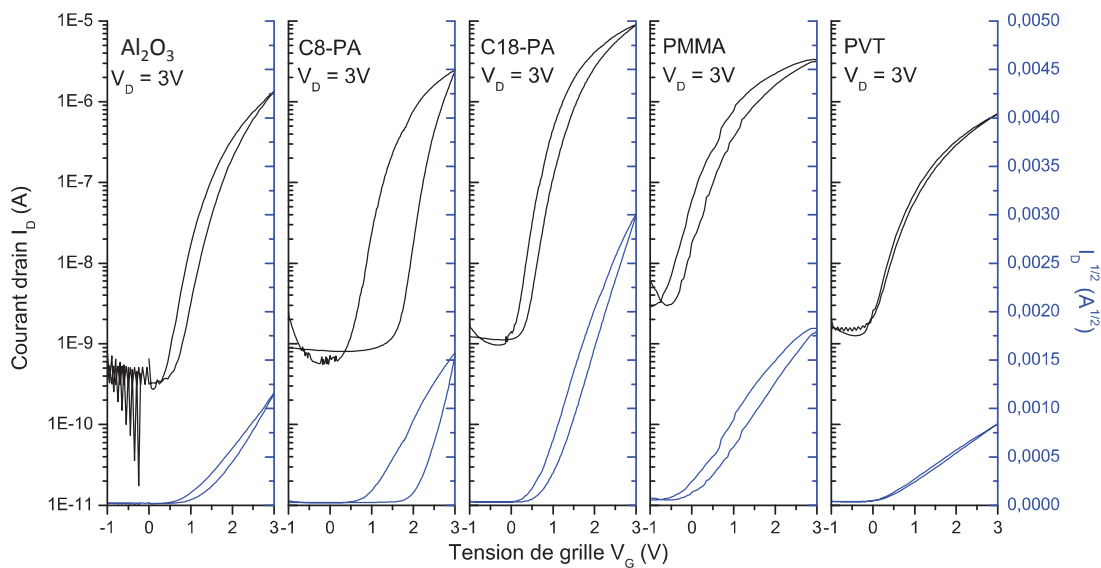


Figure 5-5 : Courbes de transfert $I_D = f(V_G)$ et $\sqrt{I_D} = f(V_G)$ des transistors à base de C_{60} pour différents traitements du diélectrique.

Une réduction importante de la tension seuil ainsi que de l'hystérésis est obtenue grâce à la modification du diélectrique, l'amélioration étant plus marquée pour les traitements polymères. En revanche, bien que le PMMA et le PVT permettent d'atteindre des tensions de seuil et des hystérésis similaires, une différence nette apparaît au niveau de la pente sous le seuil et de la mobilité, le PMMA étant plus performant.

Concernant le traitement SAMs, le C18-PA semble être le plus intéressant puisqu'il permet de réduire de façon plus significative la pente sous le seuil, la tension seuil et l'hystérésis tout en favorisant une mobilité plus importante que le C8-PA.

	Mobilité (cm ² /Vs)		Tension seuil V_T (V)	I_{on}/I_{off}	Pente sous le seuil (V/décade)	Hystérésis (V)
	Linéaire μ_{in}	Saturation μ_{sat}				
Al ₂ O ₃	0,036	0,081±0,003	0,98±0,49	6,9×10 ⁴ ± 1,1×10 ⁵	0,44 ± 0,06	0,85 ± 0,55
C8-PA	0,10	0,26±0,07	0,76 ± 0,3	3,1×10 ⁴ ± 2,8×10 ⁴	0,37 ± 0,14	0,74 ± 0,14
C18-PA	0,16	0,37±0,11	0,25 ± 0,05	1,2×10 ⁴ ± 2,9×10 ³	0,28 ± 0,05	0,53 ± 0,34
PMMA	0,12	0,18±0,06	0,19 ± 0,04	1,1×10 ³ ± 3,6×10 ²	0,49 ± 0,06	0,10 ± 0,09
PVT	0,025	0,028±0,007	0,25 ± 0,01	4,9×10 ² ± 1,0×10 ²	0,95 ± 0,35	0,06 ± 0,01

Tableau 5-2 : Résumé de la mobilité μ_{in} et μ_{sat} , de la tension seuil V_T , du rapport I_{on}/I_{off} , de la pente sous le seuil et de l'hystérésis en fonction des différents traitements du diélectrique pour des OFETs à base de C₆₀. Les moyennes ont été réalisées sur 3 OFETs.

Dans le Tableau 5-2, l'acquisition des courbes de transfert en régime linéaire nécessitant un temps important, nous n'avons retenu que les meilleures courbes, ce qui explique l'absence de moyenne sur les mobilités μ_{in} .

De même que pour les OFETs à base de pentacène, un traitement ne conduit pas à l'amélioration simultanée de toutes les performances. Ainsi, comme le montre la Figure 5-6, les modifications du diélectrique seront choisies suivant les besoins de l'application ciblée.

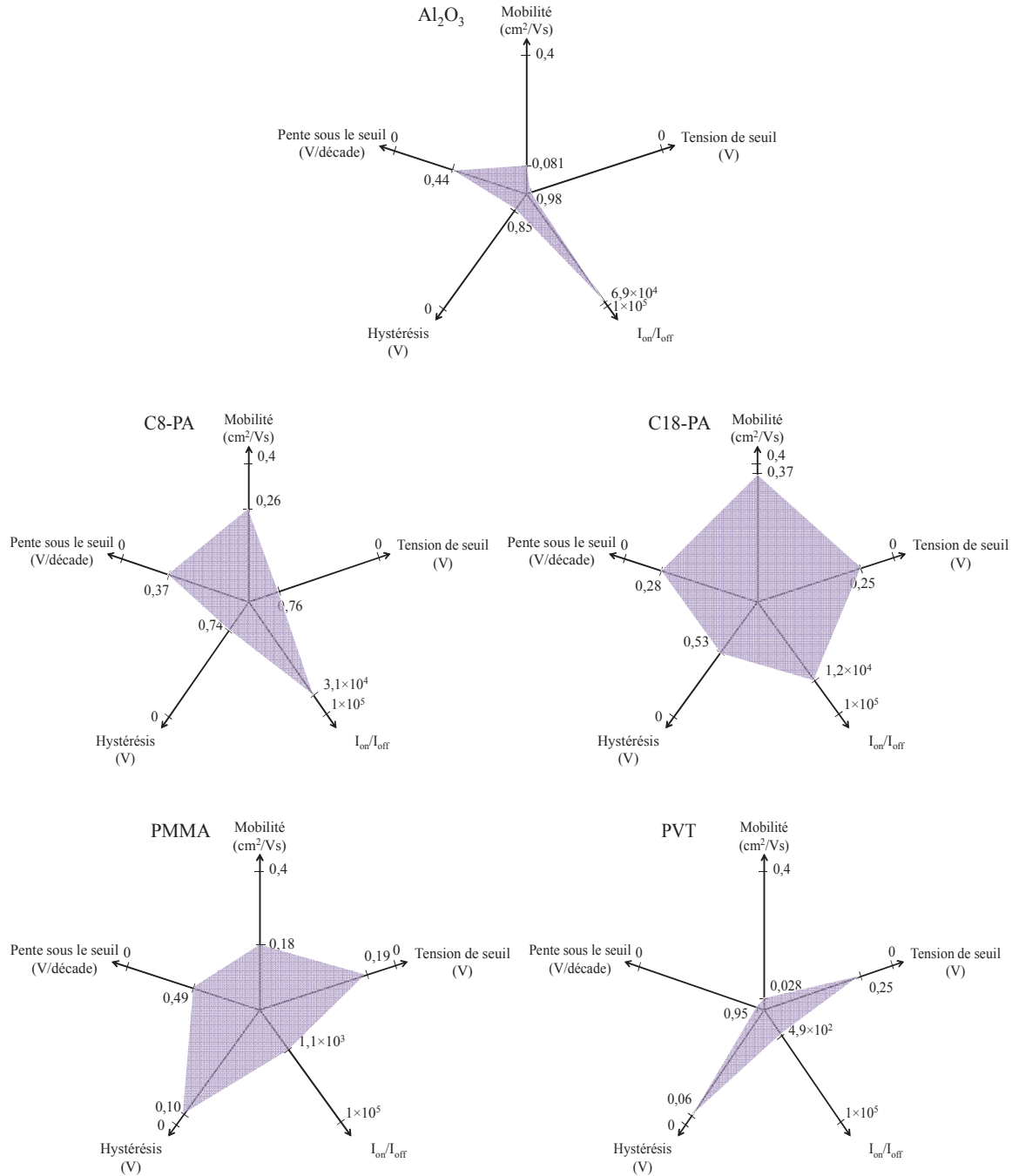


Figure 5-6 : Diagrammes en étoile représentant la mobilité μ_{sat} , la tension seuil V_T , la pente sous le seuil et l'hystérésis pour chacun des traitements du diélectrique d'OFETs à base de C₆₀. Les tensions de seuil sont en valeur absolue. La mobilité μ_{sat} est représentée de 0 à 0,4 cm²/Vs, la tension seuil de 0 à 1 V, l'hystérésis de 0 à 1 V, la pente sous le seuil de 0 à 1 V/décade et le rapport I_{on}/I_{off} de 1 × 10² à 1 × 10⁵ en échelle logarithmique.

Contrairement aux OFETs à base de pentacène, un facteur 1,5, voire supérieur à 2 (C8-PA et C18-PA), sépare la mobilité linéaire de la mobilité de saturation (d'après les valeurs du Tableau 5-2). Cette différence peut s'expliquer par une résistance de contact R_C élevée. Cette hypothèse est appuyée par la diminution de la mobilité μ_{lin} (Figure 5-7) ainsi que de la mobilité μ_{sat} (Figure 5-8) à partir de $V_G \sim 1-2V$ présente dans tous les cas. Néanmoins, le calcul de R_C par la méthode TLM permettrait de valider cette supposition mais comme expliqué précédemment, nous ne disposons que d'une longueur de canal ce qui ne nous permet pas de déterminer R_C .

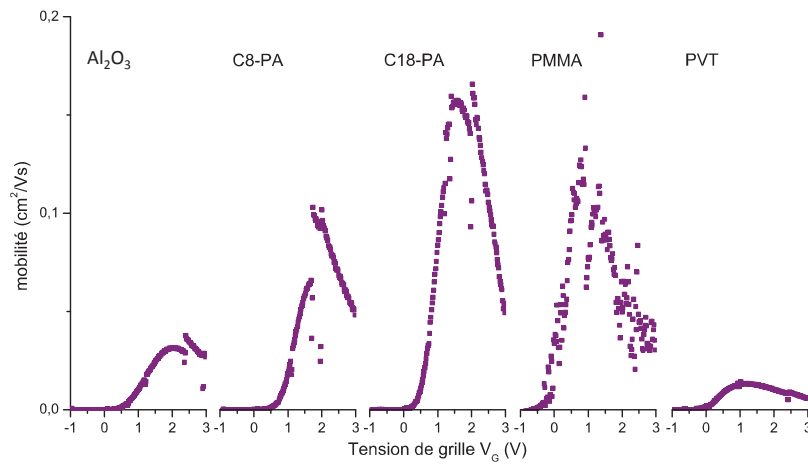


Figure 5-7 : Mobilité μ_{lin} ($V_D = 1V$) en fonction de la tension de grille V_G suivant le traitement du diélectrique pour des OFETs à base de C_{60} . Les ruptures de continuité de la mobilité observées correspondent à des sauts de I_D (accentués par la dérivée) dus à des changements de calibre lors de l'acquisition.

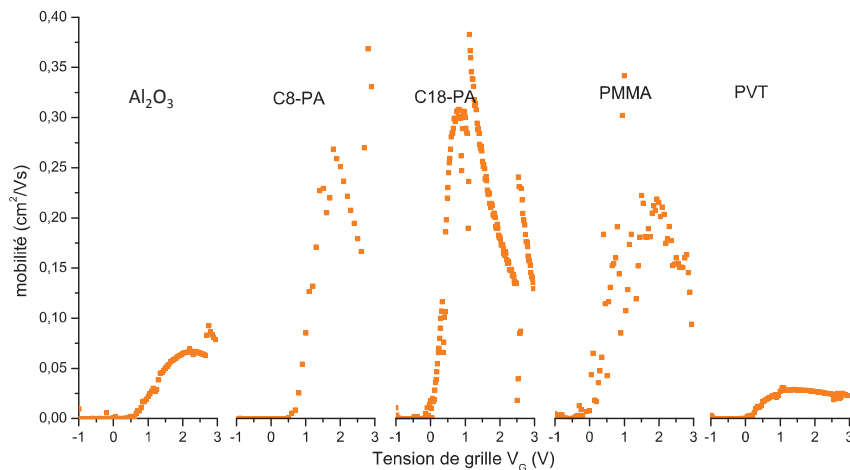


Figure 5-8 : Mobilité μ_{sat} ($V_D = 3V$) en fonction de la tension de grille V_G suivant le traitement du diélectrique pour des OFETs à base de C_{60} .

La corrélation entre les propriétés du diélectrique (rugosité et énergie de surface) et les performances des OFETs a été établie au Chapitre 4. L'étude de l'influence des traitements du diélectrique Al_2O_3 , non seulement sur les états de surface du diélectrique, mais également sur la morphologie du SCO va nous permettre d'expliquer en partie les différentes performances obtenues.

5.2 Etude du diélectrique

5.2.1 Rugosité

La rugosité de Al_2O_3 nu et après traitement PMMA ou PVT (Tableau 5-3) a été déterminée à partir d'images AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$). Conformément à ce qui est reporté dans la littérature^{2,3}, le dépôt d'une couche de polymère permet de réduire la rugosité du diélectrique, de près d'un facteur 4 dans le cas du PVT.

	R_{max} (nm)	R_a (nm)	R_{rms} (nm)
Al_2O_3	20,4	8,3	1,8
PMMA	6,6	2,7	0,8
PVT	4,9	2,3	0,5

Tableau 5-3 : Mesures des R_{max} , R_a et R_{rms} (variables définies au § 4.1.1.2.1) de différentes surfaces du diélectrique.

Les couches de SAMs conduisant aux résultats présentés précédemment n'ont pas pu être caractérisées. En effet, la reproductibilité du dépôt n'est pas aisée car le greffage de SAMs est très dépendant des conditions de greffage (température, humidité). De fait, une deuxième expérience incluant les caractérisations morphologiques de la couche de SAMs et électriques des OFETs a été menée mais, en raison de pollution lors de l'évaporation des électrodes, celle-ci n'a pas donné de résultats pouvant être exploités.

5.2.2 Energies de surface

	γ_S (mN.m ⁻¹)	γ_S^d (mN.m ⁻¹)	γ_S^p (mN.m ⁻¹)
Al ₂ O ₃	67 ± 37	28 ± 17	39 ± 20
PMMA	35 ± 19 (45) ⁸	32 ± 15 (39)	3 ± 4 (6)
PVT	68 ± 45	35 ± 23	33 ± 22
Pentacène	47 ± 3 (48) ⁹	47 ± 3 (48)	0,2 ± 0,1 (0,1)
C ₆₀	44 ± 13 (42 ± 6) ¹⁰	43 ± 12 (41 ± 6)	0,5 ± 1,3 (1,0 ± 1,2)

Tableau 5-4 : Récapitulatif des composantes dispersives et polaires des différentes surfaces de diélectriques comparées à celles du pentacène (cf § 4.1.1.2.2) et du C₆₀. Les valeurs tirées de la littérature sont indiquées entre parenthèses.

Les traitements polymères ont des impacts très différents sur l'énergie de surface (Tableau 5-4). Le PVT n'entraîne pas de changement significatif tant du point de vue de l'énergie de surface totale que de sa composante polaire. En revanche, le PMMA réduit non seulement d'un facteur 2 l'énergie de surface totale mais rend également la surface du diélectrique très peu polaire. Comme expliqué ci-dessus (cf § 5.2.1), nous n'avons pas pu déterminer l'énergie de surface des couches de SAMs.

5.3 Croissance du semi conducteur

La morphologie du SCO étant très dépendante des propriétés du diélectrique (cf § 2.3.1.2), nous avons donc déposé 3 nm, épaisseur correspondant à deux¹¹ et trois¹² monocouches de pentacène et de C₆₀ respectivement, afin d'identifier l'influence du diélectrique sur les premiers stades de leur croissance.

5.3.1 Croissance du pentacène

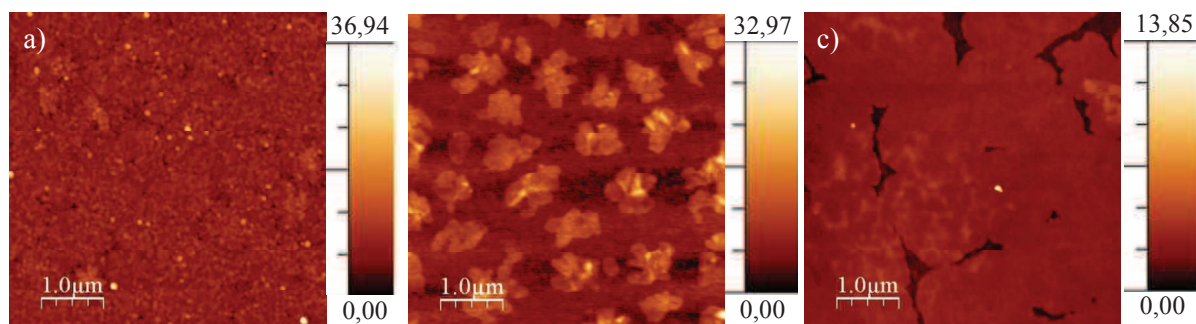


Figure 5-9 : Images AFM en topographie ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) d'une couche de pentacène (3 nm) déposée sur une surface de a) Al_2O_3 , b) PMMA et c) PVT. L'échelle en z est indiquée en nm.

	R_{max} (nm)	R_a (nm)	R_{rms} (nm)	Taux de couverture (%)
Al_2O_3	32,7	7,0	1,8	97-98 %
PMMA	33,0	7,3	3,1	49 %
PVT	14,0	2,6	0,5	97 %

Tableau 5-5 : Mesures des R_{max} , R_a et R_{rms} et taux de couverture d'une couche de 3 nm de pentacène déposée sur différentes surfaces de diélectriques. Le taux de couverture représente le rapport de la surface recouverte de pentacène sur la surface totale (calculé à l'aide de l'option « Flooding » du logiciel WSxM¹³).

Malgré un taux de couverture identique de la couche de pentacène sur Al_2O_3 et PVT, il apparaît nettement deux modes de croissance (Figure 5-9). Dans le cas d'un dépôt sur Al_2O_3 , la couche est composée de grains de petite taille (diamètre : 100-150 nm) et présente une rugosité élevée, caractéristiques d'une croissance 3D. À l'inverse, des grains de très grande taille (diamètre : 3 µm) et une faible rugosité apparaissent sur la couche de pentacène déposée sur PVT témoignant d'une croissance 2D. Les énergies de surface totale et polaire de Al_2O_3 et PVT étant similaires, il semble que dans ce cas la croissance du pentacène soit essentiellement gouvernée par la rugosité, une croissance 2D étant favorisée par une faible

rugosité (cas du PVT) alors que pour des rugosités plus prononcées (cas de Al_2O_3 et PMMA) une croissance 3D sera plus probable.

Cette hypothèse est étayée par la morphologie du pentacène sur PMMA. Si le mode de croissance était gouverné par l'énergie de surface, particulièrement la composante polaire, du diélectrique, on devrait observer une croissance 2D sur le PMMA plutôt que sur le PVT. Ce type de croissance 2D a déjà été observé dans notre étude portant sur les OFETs sur silicium (cf § 4.1.1.3). Or, dans notre cas, la taille des grains du pentacène sur PMMA (diamètre : 600 nm) est plus importante que sur Al_2O_3 mais plus faible que sur PVT. Cette observation ne peut s'expliquer que par la rugosité plus faible de la surface du PVT comparée à celle du PMMA (cf Tableau 5-4).

Enfin, la rugosité du pentacène déposé sur Al_2O_3 et sur PMMA est significativement supérieure à celle sur PVT, ce qui tend à confirmer une croissance 3D sur des surfaces plus rugueuses. On observe néanmoins une rugosité plus faible dans le cas du pentacène déposé sur Al_2O_3 , impliquant une croissance 3D plus prononcée dans le cas du PMMA, ce que confirme un taux de couverture bien plus faible. Cette observation reste difficile à expliquer car tant la rugosité que l'énergie de surface polaire du PMMA devrait favoriser une croissance 2D par rapport à Al_2O_3 .

5.3.2 Croissance du C₆₀

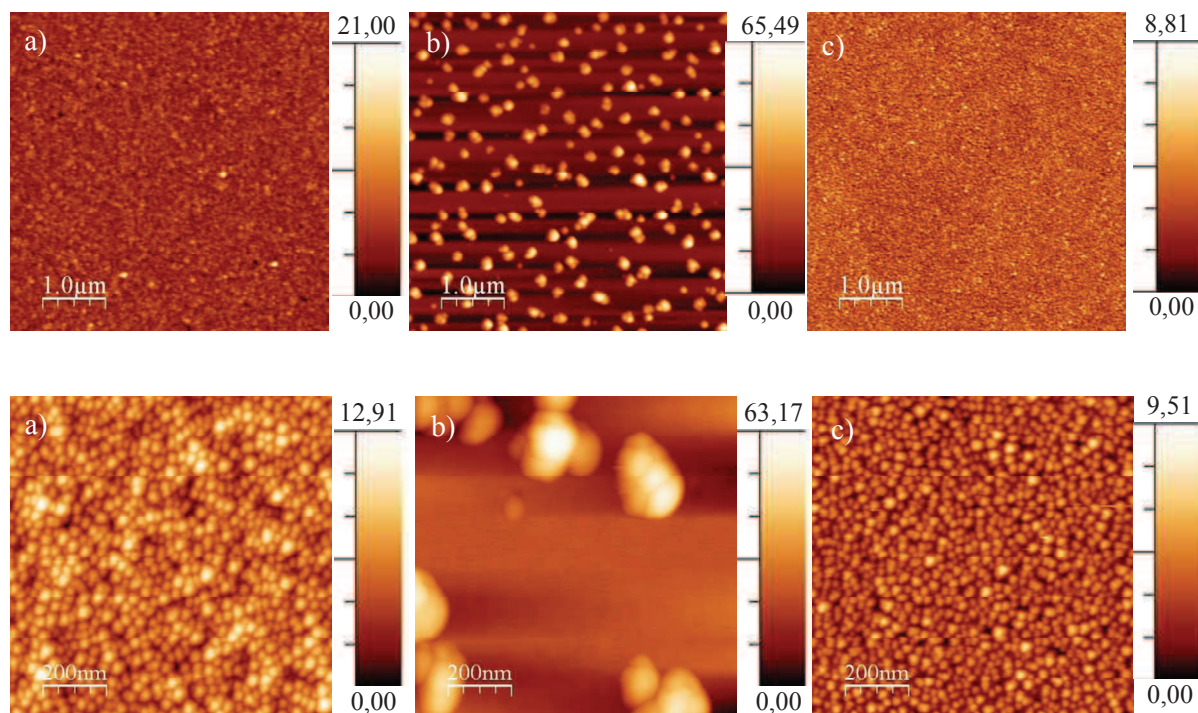


Figure 5-10 : Images AFM en topographie : en haut (5 μm × 5 μm) et en bas (1 μm × 1 μm) d’une couche de C₆₀ (3 nm) déposée sur une surface de a) Al₂O₃, b) PMMA et c) PVT. L’échelle en z est exprimée en nm.

	R_{max} (nm)	R_a (nm)	R_{rms} (nm)	Taux de couverture (%)
Al ₂ O ₃	21,0	5,4	1,5	99-100 %
PMMA	65,5	12,1	9,3	19 %
PVT	8,8	3,4	1,0	99-100 %

Tableau 5-6 : Mesures des R_{max} , R_a et R_{rms} et du taux de couverture d’une couche de 3 nm de C₆₀ déposée sur différentes surfaces de diélectrique.

L’étude précédente (cf § 5.3.1) a montré qu’en cas d’énergie de surface similaire, comme c’est le cas pour Al₂O₃ et PVT (Tableau 5-4), la différence de rugosité influe sur la

croissance du SCO. Cette observation est également valable dans le cas du C_{60} . En effet, l'influence de la rugosité du diélectrique est visible, la rugosité de la couche de C_{60} sur PVT étant plus faible que sur Al_2O_3 .

La croissance du C_{60} sur PMMA est très différente. Des îlots, constitués de plusieurs grains, de taille plus importante que sur PVT et Al_2O_3 (200 à 300 nm de diamètre pour 40 nm de hauteur) apparaissent et on observe une rugosité importante de la couche de C_{60} , ce qui tend à impliquer une croissance 3D sur PMMA. Les énergies de surface du pentacène et du C_{60} sont très proches (Tableau 5-4) ce qui explique que le comportement du C_{60} soit semblable à celui du pentacène. Néanmoins, la croissance sur un substrat de faible énergie de surface (tel que PMMA) reste très différente de ce qui apparaît dans la littérature. En effet, une étude de Acton et coll.¹⁴ a montré qu'un film de C_{60} déposé sur une surface à faible énergie est composé de larges grains (2,5 μm). Nous avons donc choisi de reproduire cette expérience afin de vérifier le phénomène observé expérimentalement. Néanmoins, comme il a été évoqué précédemment (cf § 5.2.1), celle-ci a échoué.

Enfin, la croissance en grains de petite taille (Al_2O_3 et PVT) ou de type 3D est néfaste à un contact de bonne qualité entre le semi conducteur et l'électrode. Ceci pourrait expliquer les résistances de contact élevées que laissent supposer la décroissance de la mobilité en régime linéaire ou de saturation en fonction de V_G (cf Figure 5-7 et Figure 5-8).

5.4 Discussion sur l'influence du diélectrique sur les performances

5.4.1 Transistors à base de pentacène

Malgré une énergie de surface totale et polaire importantes et comparables à Al_2O_3 , la faible rugosité de la couche de PVT permet d'obtenir de larges grains de pentacène. Rappelons ici que la rugosité énergétique, résultant des dipôles de surface est corrélée à la composante polaire de l'énergie de surface : γ^p , la rugosité morphologique du substrat et les joints de grains du SCO peuvent être sources de pièges pour les charges (cf § 2.3.1.2.1). Or, suite au traitement du diélectrique par le PVT, la pente sous le seuil, paramètre révélateur de la qualité de l'interface SCO/diélectrique (cf § 2.2.2.4), est nettement diminuée par rapport à

l'oxyde sans traitement ce qui indique une réduction des pièges interfaciaux. Or si l'on se réfère à γ_s^p , le PVT n'a pas d'incidence sur la rugosité énergétique par rapport à Al_2O_3 . On peut donc en déduire que l'amélioration de l'interface résulterait d'une diminution de la rugosité morphologique favorisant une croissance 2D du pentacène. Dans ce cas, les pièges dus non seulement aux défauts de planéité du diélectrique (rugosité) mais également aux défauts de la couche active (joints de grains) sont réduits facilitant ainsi le transport des charges.

Concernant le traitement par PMMA, on observe qu'il permet non seulement de diminuer la rugosité de Al_2O_3 , mais également d'obtenir une énergie de surface polaire plus basse que par le traitement PVT. Malgré cela et contrairement à ce qui a été observé pour une croissance sur une surface apolaire d'OTS (cf § 4.1.1.3), des grains de taille inférieure à ceux déposés sur PVT ont été obtenus. Or la pente sous le seuil des OFETs traités PMMA, même si elle est réduite par rapport à Al_2O_3 reste supérieure à celle obtenue avec PVT. Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus sur PVT, cette étude semble indiquer que la rugosité morphologique et son influence sur la taille des grains ont plus d'incidence sur la qualité de l'interface que la rugosité énergétique.

D'autres comportements restent difficiles à expliquer. En effet, suite aux traitements SAMs ou polymères, on assiste à une dérive de la tension seuil. Les traitements de surface, particulièrement les SAMs et le PMMA apolaires, permettent de passiver les pièges en surface de Al_2O_3 . La tension seuil étant liée aux pièges en surface (cf § 2.2.2.2), celle-ci devrait donc être réduite suite aux modifications de surface ce qui n'est pas le cas. De plus, la croissance 2D du pentacène sur PVT laisserait présager d'une mobilité supérieure à un dispositif sans traitement. On observe néanmoins une très faible mobilité, ce qui est particulièrement étonnant. Il apparaît donc nécessaire de reproduire l'expérience afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

5.4.2 Transistors à base de C_{60}

Concernant le traitement PVT, la morphologie des premières couches de C_{60} déposées est identique à celle observée sur Al_2O_3 , ce qui peut expliquer pourquoi le traitement PVT n'entraîne pas d'augmentation de la mobilité (Tableau 5-2). De plus, la diminution de

l'hystérésis peut résulter d'une réduction de la rugosité par rapport à Al_2O_3 . Néanmoins, on observe en parallèle une détérioration significative de la pente sous le seuil difficilement explicable. En effet, celle-ci est influencée par la densité de pièges à l'interface or les énergies de surface polaire étant similaires, pour Al_2O_3 et PVT, la rugosité énergétique est supposée identique. De plus, les grains de C_{60} déposés sont de même taille, la densité de joints de grains est donc égale. Ces deux facteurs, rugosité énergétique et densité de joints de grains, ne peuvent donc être la cause de la dégradation de la pente sous le seuil. Le troisième facteur pouvant influencer sur la pente sous le seuil est la rugosité morphologique, or celle-ci est diminuée dans le cas du PVT. Le comportement des OFETs sur PVT étant difficile à interpréter, une nouvelle série de transistors a été réalisée afin de vérifier les résultats obtenus lors de cette première expérience et d'élucider cette baisse de performances mais des problèmes de pollution du bâti d'évaporation n'ont pas permis de répondre à ces interrogations.

Concernant les OFETs dont le diélectrique a subi le traitement PMMA, on constate qu'ils présentent des mobilités nettement supérieures aux OFETs non traités. La réduction de la composante polaire de l'énergie de surface de la couche de PMMA suggère une faible densité de pièges en surface dus aux dipôles expliquant l'augmentation de la mobilité, ainsi que la tension seuil et l'hystérésis réduites. Cependant, la pente sous le seuil est similaire à celle pour un diélectrique non traité, ce qui reste difficile à expliquer.

Les traitements par SAMs permettent d'atteindre de meilleures mobilités qu'avec des traitements polymères. Par ailleurs, les tensions de seuil sont réduites par rapport à un diélectrique sans traitement et sont identiques aux traitements polymères dans le cas du C18-PA. De plus, la pente sous le seuil est plus faible que pour les traitements polymères. En revanche, bien que l'hystérésis soit diminuée, elle reste supérieure à celle observée suite aux traitements polymères. L'étude de la morphologie du C_{60} déposé sur les différents SAMs permettrait d'apporter des voies d'explication à ces comportements. Le dépôt d'une fine couche de C_{60} sur les différentes couches de SAMs suivi de la caractérisation électrique des transistors correspondants ont été réalisés afin de relier morphologie et performances mais l'étude n'a pu aboutir pour les raisons évoquées précédemment (cf § 5.2.1).

5.5 Conclusion

Le mode de fabrication sur verre nous a permis de réaliser des transistors fonctionnant à faibles tensions et avec une hystérésis très inférieure à 1 V. Cependant, les mobilités atteintes restent faibles par rapport à l'état de l'art, particulièrement dans le cas du pentacène. Les OFETs à base de C₆₀ après un traitement avec le C18-PA, présentent des mobilités ($\mu = 0,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) qui, même si elles sont inférieures aux valeurs de la littérature ($\mu = 0,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}^{15}$) pour le même type de traitement du diélectrique, sont encourageantes pour une première expérience.

Comme nous l'avons évoqué au paragraphe précédent, nous n'avons pu caractériser la couche de SAMs et de nombreuses interrogations restent en suspens concernant la relation entre les propriétés du diélectrique, la croissance du SCO et les performances électriques. Une deuxième expérience identique a donc été mise en œuvre. Celle-ci ayant échoué en raison de problèmes de pollution du bâti d'évaporation, nous n'avons pu confirmer ou améliorer les résultats.

Conclusion

Lors ce travail de thèse, nous avons étudié l'influence de la fonctionnalisation du diélectrique et de l'électrode sur les performances des OFETs par des monocouches auto-assemblées (SAMs) et des polymères.

La qualité de l'interface semi conducteur organique (SCO)/diélectrique est essentielle pour un transport des charges efficace celui-ci étant sensible à la présence de pièges. Ces pièges peuvent provenir des rugosités morphologique et/ou énergétique (densité de dipôles en surface que l'on peut relier à l'énergie de surface polaire) du diélectrique ainsi que d'une discontinuité des premières monocouches du SCO, caractéristique d'une croissance 3D, due à une énergie de surface du diélectrique importante. Ainsi, l'amélioration de cette interface requiert une diminution de la rugosité du diélectrique, de la densité de dipôle à l'interface ainsi que de l'énergie de surface du diélectrique. La fonctionnalisation du diélectrique par des monocouches auto-assemblées (SAMs) rend possible ces modifications. En effet, le processus de greffage des trichlorosilanes permet non seulement de neutraliser les groupements hydroxyles, sources de pièges mais également de rendre la surface apolaire, dans le cas de groupements de tête $-CH_3$. Or une surface apolaire présente une rugosité énergétique faible et, en favorisant une croissance 2D du pentacène, entraîne une faible densité de pièges dans la couche active. Enfin, la longueur de la chaîne alkyle influant sur leur arrangement ainsi que sur la qualité de la couche de SAMs, nous avons donc choisi deux SAMs de type trichlorosilane qui diffèrent par leur longueur de chaîne alkyle : l'OTS8 (Octyltrichlorosilane) et l'OTS (Octadecyltrichlorosilane) afin de comparer leur impact sur la croissance du SCO ainsi que sur les performances des OFETs. Nous avons, dans un premier temps, caractérisé les modifications entraînées sur les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface (technique d'angle de contact) et sur la rugosité par le greffage des SAMs sur le diélectrique SiO_2 . Le transport des charges étant localisé essentiellement dans les premières couches du SCO, une analyse AFM de la croissance d'une couche de 3 nm de pentacène (épaisseur correspondant à 2 monocouches) a été menée et nous a permis d'identifier différents modes de croissance suivant le diélectrique. Dans un premier temps, la mouillabilité du diélectrique par le pentacène (apolaire) semble être favorisée par un traitement OTS (apolaire), ceci se caractérisant par une croissance en larges grains du pentacène suite au traitement par l'OTS. La composante polaire de l'énergie de surface paraissait être un paramètre influençant de

façon notable la morphologie du semi conducteur. Néanmoins, cette hypothèse a été remise en cause par la croissance du pentacène sur l'OTS8. En effet, en dépit d'une rugosité et d'une énergie de surface similaire, une croissance à caractère 3D est observée. Un désordre des chaînes alkyles dans le cas de l'OTS8, que nous n'avons pu vérifier, pourrait être une voie d'explication à la croissance perturbée du pentacène. La qualité de la couche de SAMs apparaît alors comme un critère déterminant dans la morphologie du SCO.

Suite aux traitements par l'OTS et l'OTS8, les pièges sont réduits à l'interface SCO/diélectrique grâce à une faible énergie de surface polaire. La différence de croissance du pentacène, en larges grains et en grains de taille réduite dans le cas de l'OTS et de l'OTS8 respectivement, peut expliquer une amélioration des performances moins importante dans le cas de l'OTS8. Ainsi, les OFETs avec un diélectrique fonctionnalisé OTS présentent les meilleures mobilités ($\mu = 0,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), de faibles tensions de seuil ($V_T = -1,8\text{V}$) ainsi que les meilleures vitesses de commutation ($0,6 \text{ V/décade}$) tout en respectant les critères de stabilité (hystérésis = $0,3\text{V}$).

La qualité de l'interface semi conducteur/diélectrique repose principalement sur les propriétés du diélectrique. Or la couche de SAMs peut présenter des défauts que l'on peut attribuer, entre autres, au désordre des chaînes alkyles et caractérisés par une rugosité ou un angle de contact (H_2O) élevés. A cet égard, il a été montré que l'utilisation répétée d'une solution d'OTS issue d'un même flacon conduisait à une dégradation des performances des transistors et ce malgré la distillation systématique de cette solution avant son utilisation. Il a été montré que cette dégradation provenait de l'hydrolyse partielle de la solution au cours du stockage avec l'apparition de liaisons Si-OH, en remplacement partiel de liaisons Si-Cl. Ces molécules modifiées ne sont pas éliminées lors de la distillation et entraîne alors le greffage d'une couche de SAMs de mauvaise qualité responsable de la dégradation des performances. Il apparaît donc impératif d'utiliser une solution neuve d'OTS afin d'obtenir une couche de SAMs qui présente des caractéristiques (rugosité faible, chaînes alkyles ordonnées, énergie de surface faible) favorisant un transport des charges efficace.

La mobilité FET étant une mobilité macroscopique, celle-ci dépend du transport des charges mais également de l'injection ou de l'extraction des charges à l'interface SCO/électrode. Cette interface crée un obstacle à l'injection des charges, en effet, au niveau électronique, le contact SCO/métal n'est pas de type Mott/Schottky et il en résulte un dipôle

d'interface Δ tendant à augmenter la barrière d'injection des trous. D'un point de vue morphologique, la différence d'énergie de surface entre le diélectrique et l'électrode conduit à une croissance discontinue du SCO à l'interface électrode/diélectrique perturbant l'injection des charges. L'importance de ces limitations a pu être évaluée par la détermination de la barrière d'injection par spectroscopie UPS et par l'extraction de la résistance de contact R_C dépendant des caractéristiques électronique et morphologique de l'interface. L'amélioration de l'interface SCO/électrode exige une augmentation du travail de sortie de l'électrode afin de diminuer la barrière d'injection des trous et une mise en adéquation des énergies de surface du diélectrique et de l'électrode. La modification de l'électrode par des SAMs est un moyen d'atteindre ces objectifs. Ceux-ci doivent remplir plusieurs critères : d'abord comporter un groupement d'attache thiol $-SH$, pour un bon accrochage sur l'électrode d'or, et ensuite une chaîne riche en atomes de fluor pour créer un dipôle tendant à augmenter le travail de sortie de l'électrode. Nous avons donc mené une étude sur la modification de la surface des électrodes par trois SAMs répondant à ces critères: le pentafluorobenzenethiol (PFBT), le perfluorohexanethiol (PFHT) et le perfluorodecanethiol (PFDT). D'un point de vue morphologique, le traitement des électrodes, en diminuant l'écart entre la composante polaire de l'énergie de surface du diélectrique et celle de l'électrode, améliore la continuité morphologique de la couche de pentacène à la jonction diélectrique/électrode. L'analyse par spectroscopie UPS, confirme par ailleurs l'augmentation attendue du travail de sortie de l'électrode. La diminution des résistances de contact R_C , dans le cas du PFBT et du PFHT, réaffirme ces améliorations. Néanmoins dans le cas du PFDT, il s'avère que malgré l'augmentation du travail de sortie de l'électrode, il n'apparaît pas de réduction de R_C ce qui est attribué à une plus grande longueur de la chaîne fluorée isolante. Ainsi, les meilleures mobilités, $\mu = 0,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sont atteintes avec le PFBT ($0,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ en s'affranchissant de l'influence de R_C). Ces fonctionnalisations s'accompagnent cependant d'un décalage des tensions de seuil vers les tensions positives. Ce comportement est attribué à l'accumulation des trous à l'interface semi conducteur/électrode ayant le même effet que l'application d'une tension V_G .

Au vu des améliorations obtenues grâce au traitement d'une part du diélectrique et d'autre part de l'électrode, nous avons choisi de modifier ces deux interfaces dans un même dispositif. Bien que des mobilités élevées ($\mu_{sat} = 1,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) soient atteintes, des efforts

doivent être menés afin de diminuer la dispersion des résultats et de réduire les tensions de seuil et l'hystérésis.

La dernière partie de ces travaux a été consacrée à la fabrication de transistors à base de pentacène ou de C_{60} sur substrats de verre. L'utilisation d'un diélectrique composé de deux couches permet de réaliser des dispositifs à basse tension de fonctionnement. D'une part, la couche d'oxyde d'aluminium, de constante diélectrique élevée, permet d'obtenir une forte densité de charges accumulées et, d'autre part, son revêtement par une fine couche de diélectrique à faible constante diélectrique, SAMs ou polymères favorise une interface de bonne qualité avec le semi conducteur. Des SAMs de type acide phosphonique ont été sélectionnés pour leur aptitude à réagir avec l'oxyde d'aluminium. Afin d'obtenir une surface à faible énergie de surface polaire, des SAMs avec groupement de tête- CH_3 sont utilisés. Deux SAMs avec des longueurs de chaînes différentes ont été étudiés : l'acide octylphosphonique C8-PA et l'acide octadécylphosphonique C18-PA. Deux polymères ont été également choisis : le PMMA (PolyMéthylMétAcrylate) connu pour générer des films de faible rugosité et à faible énergie de surface et le PVT (PolyVinylTriazole) dont l'avantage est d'être soluble dans l'eau tout en diminuant la rugosité du diélectrique, ce qui a été vérifié par microscopie AFM. Suite au traitement du diélectrique, les dispositifs à base de pentacène présentent des hystérésis et pentes sous seuil faibles. Néanmoins, les mobilités maximales obtenues de l'ordre de $0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (PMMA), restent faibles pour des OFETs à base de pentacène. Par ailleurs, de façon inexplicée, malgré une morphologie a priori plus favorable de la couche de pentacène sur PVT (croissance 2D en larges grains), la mobilité observée dans ce cas est inférieure à celle obtenue avec le PMMA (croissance 3D en petits grains). Dans le cas des OFETs à base de C_{60} , la fonctionnalisation du diélectrique permet de réduire la tension seuil jusqu'à atteindre des valeurs proches de 0 V dans le cas des traitements par PMMA et PVT. Le traitement par SAM C18-PA permet d'atteindre des mobilités encourageantes ($\mu = 0,4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) pour des OFETs de type n tout en présentant une tension seuil (0,25 V), une pente sous le seuil (0,28 V/décade) et une hystérésis (0,5 V) relativement faibles. Néanmoins, de nombreuses questions restent en suspens, notamment les raisons de la faible mobilité obtenue suite au traitement PVT malgré une croissance 2D du pentacène. La compréhension et l'amélioration des performances nécessitent un examen plus poussé des caractéristiques de l'interface SCO/diélectrique. Les caractéristiques de la surface de la couche de SAMs (rugosité, composantes polaire et dispersive de l'énergie de surface) ainsi

que les premiers stades de la croissance du SCO sur les différentes SAMs n'ont pas pu être étudiées au cours de cette première expérience. Les propriétés de la couche de SAMs (pouvant varier même si le protocole de greffage reste le même) ne peuvent être reliées aux performances électriques que dans le cas où les SAMs, servant aux caractérisations morphologiques et électriques, sont issues d'une même série de greffage. Bien qu'une seconde expérience ait été mise en œuvre, les résultats présentés ci-dessus n'ont pas pu être confirmés car les nouveaux dispositifs réalisés dans ce but ont été victimes de pollution des couches lors du dépôt des électrodes dans l'évaporateur EBPVD.

La confirmation des résultats des OFETs sur verre est une des premières perspectives de ce travail de thèse. De plus, nous avons montré, au cours de l'étude des OFETs sur silicium, que la fonctionnalisation de l'interface semi conducteur/diélectrique peut être étendue à l'interface semi conducteur/électrode afin de diminuer la résistance de contact électrode/SCO. Par ailleurs, l'équilibre entre l'énergie de surface du diélectrique et celle de l'électrode n'est pas encore optimale. D'autres types de SAMs permettant de modifier tant électroniquement que morphologiquement l'interface SCO/électrode doivent être testés. Suivant le traitement du canal, on peut imaginer un SAMs de type fluoroalkylethiol comme le PFDT mais terminé par un groupement $-CH_3$ ou $-NH_2$ permettant d'obtenir des angles de contact (H_2O) de l'électrode proches de ceux obtenus sur OTS (ou sur C8-PA ou C18-PA) ou SiO_2 (ou Al_2O_3) respectivement. En termes de perspectives, cette modification des contacts source et drain peut être appliquée aux OFETs sur verre afin d'atteindre de meilleures performances permettant d'envisager leur utilisation en tant que capteurs ou commande d'adressage d'écran OLEDs. Enfin, nous avons vu que les SAMs à chaînes alkyles ou fluorées n'ont pas la même incidence sur les propriétés électroniques de l'électrode. En effet, elles entraînent soit la diminution soit l'augmentation respective du travail de sortie de l'électrode. En traitant les électrodes source et drain séparément, les barrières d'injection des électrons et des trous pourraient être réduites et la réalisation d'un transistor ambipolaire à base d'un seul SCO serait alors possible.

Annexe 1 Photolithographie

La technique de photolithographie est basée sur la propriété des résines photosensibles à réagir au rayonnement UV. Ces résines sont des composés organiques dont la solubilité est affectée par le rayonnement UV. Il existe 2 types de résines : les résines *négatives* dont la partie exposée aux UV polymérise et résistera au bain de révélation et les résines *positives* pour lesquelles la partie exposée devient soluble suite à la cassure des liaisons moléculaires. La première étape consiste à déposer une résine photosensible en film mince sur un substrat. Par la suite, l'insolation aux rayons UV au travers d'un masque permet de définir des motifs. Les solvants contenus dans le développeur vont permettre d'éliminer la résine non exposée (résine négative) ou la résine exposée (résine positive) et de mettre à nu la couche mince de métal ou de semi conducteur. L'étape de gravure, étape au cours de laquelle le substrat est plongé dans un bain d'acide, va éliminer la couche de substrat non protégé par la résine permettant de reproduire les motifs du masque. Enfin, la dernière étape consiste à nettoyer le substrat afin d'enlever la couche de résine restante (Figure A1-1). La résolution de la photolithographie est limitée par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. En effet, les phénomènes de diffraction engendrent des radiations dans des zones non directement exposées. Les hautes résolutions peuvent être atteintes avec des sources à faibles longueurs d'onde.

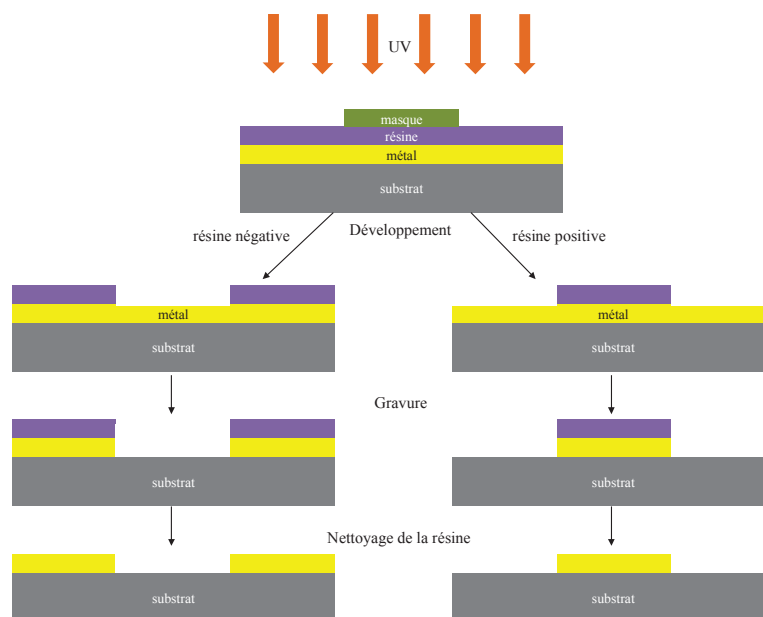


Figure A1-1: Principe de la photolithographie

Annexe 2 Spectroscopie UPS

La spectroscopie photoélectronique UV (UPS) est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons émis par les molécules sous l'impact de photons ultraviolets (Figure A2-1). La source est une lampe à décharge d'hélium émettant à une longueur d'onde de 58,43 nm correspondant à une énergie de 21,22 eV. La distribution de l'énergie cinétique des électrons E_C , représentative des états occupés dans la bande de valence, permet de remonter à leur énergie de liaison E_L grâce à la relation suivante :

$$h\nu = E_C + E_L \quad [1]$$

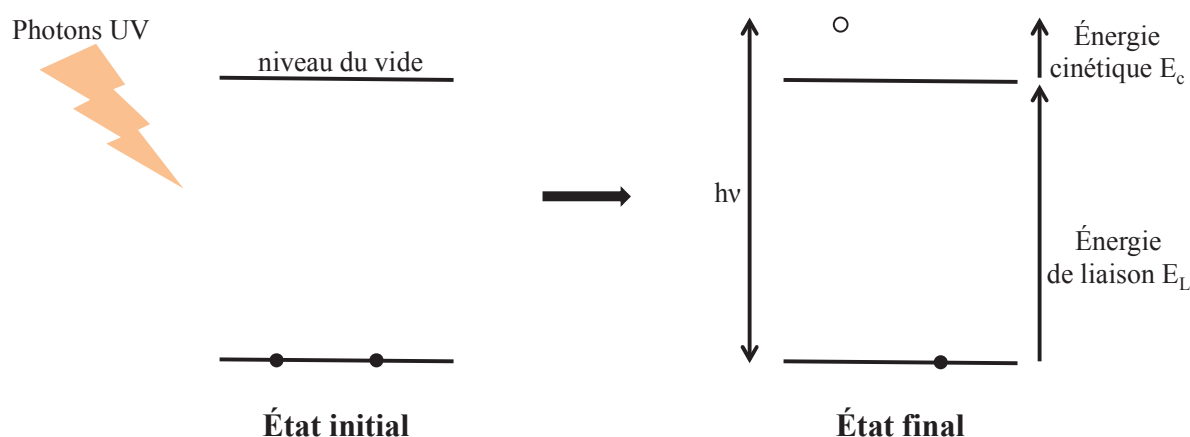


Figure A2-1: Schéma du principe de la spectroscopie UPS.

Cette technique permet d'accéder au travail de sortie dans le cas de métaux et au potentiel d'ionisation IP dans le cas de semi conducteurs organiques.

L'énergie de coupure correspond à l'énergie des électrons les plus fortement liés, c'est-à-dire ceux qui ont l'énergie cinétique E_C mesurée la plus faible ou l'énergie de liaison E_L la plus forte. Les électrons ayant la plus grande énergie cinétique permettent de déterminer le niveau de Fermi E_F grâce à la relation suivante :

$$E_F = E_{C,\max} - 21,22\text{eV} \quad [2]$$

L'énergie du vide E_{vide} représente l'énergie d'un électron au repos à la surface de l'échantillon. On peut alors extraire le travail de sortie ϕ du métal en supposant :

$$E_{vide} = E_{C,min} = E_{L,max} \quad [3]$$

$$\phi = E_{vide} - E_F \quad [4]$$

Intéressons nous dans un premier temps à la modification des électrodes d'or avec les différents SAMs fluorées et à leur influence sur le travail de sortie de l'électrode. Pour cela, une couche de 150 nm d'or est déposée sur un substrat silicium (Si dopé+/SiO₂ (200 nm)). Les différents traitements de la surface d'or sont réalisés comme détaillé dans la section 3.3.2.3).

Dans le cas de l'or, avec $E_{coupure} = 16,34$ eV, on obtient $\phi = 4,89$ eV. La résolution de l'appareil étant de 0,1 eV, le travail de sortie de l'or est donc de 4,9 eV. Il est maintenant intéressant de comparer les spectres UPS de l'or et de l'or modifié par le PFBT. On constate une différence entre le niveau du vide de l'électrode non modifiée et le niveau du vide de l'électrode modifiée avec le PFBT. Ce décalage est noté Δ et est dû au dipôle d'interface introduit par les SAMs fluorées¹. Le dipôle Δ est de 0,5 eV et le travail de sortie d'une surface d'or traitée avec le PFBT est de 5,4 eV.

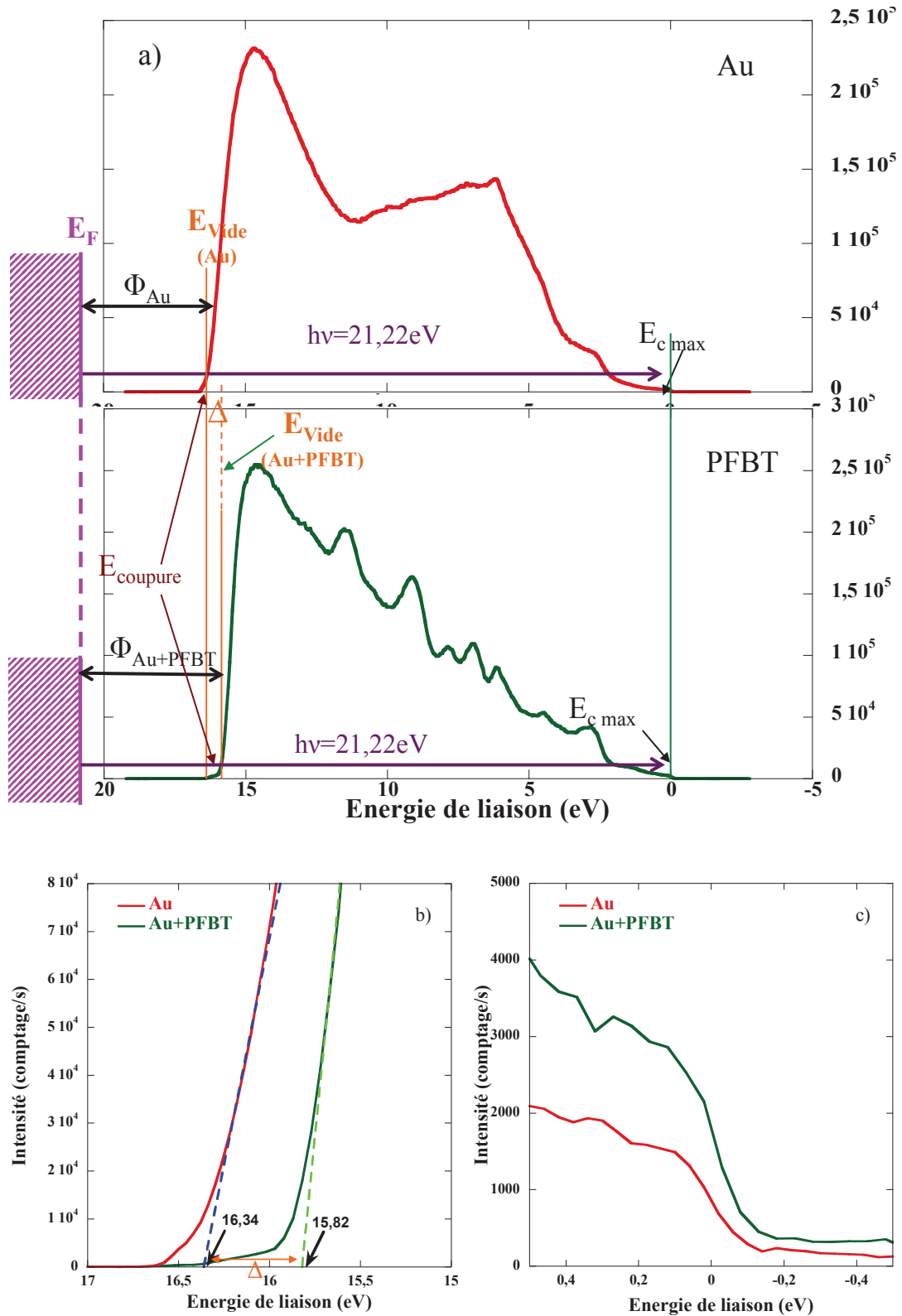


Figure A2-2: Spectres UPS comparés de la distribution en énergie de liaison E_L des électrons émis dans le cas d'une surface d'or et dans le cas d'une surface d'or modifiée avec PFBT (a). Les énergies de coupure sont déterminées à l'aide de tangentes comme indiqué en (b). Un zoom aux faibles énergies de liaison permet d'accéder à l'énergie de Fermi E_F (c) (équivalente à $E_L = 0$).

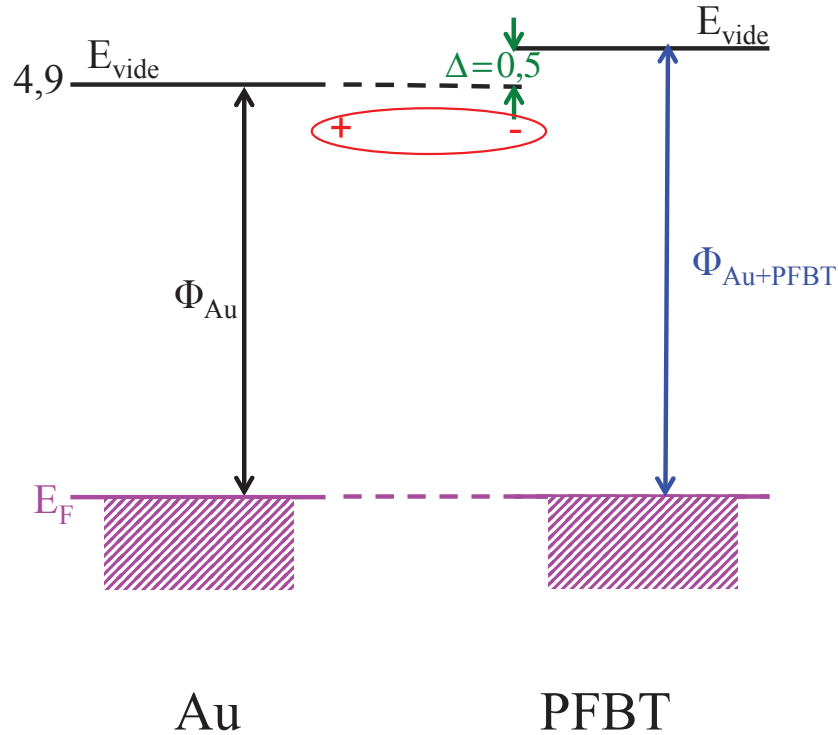


Figure A2-3: Diagramme énergétique de l'interface Au et Au+PFBT. Le dipôle Δ , dont la direction est représentée schématiquement, entraîne une augmentation du travail de sortie du métal. Les énergies sont en eV.

Les différentes SAMs conduisent à la formation d'un dipôle plus ou moins important suivant le nombre d'atomes de fluor. L'analyse des spectres UPS se fait de la même manière que pour le traitement PFBT et on obtient un dipôle de 0,2 eV et de 0,8 eV pour PFHT et PFDT respectivement.

Notre étude porte sur l'amélioration de l'injection des charges dans un canal de type p, le pentacène étant utilisé comme couche active et les électrodes étant en or. Il est donc nécessaire de déterminer la barrière d'injection des trous à l'interface SCO/électrode et ceci pour différents traitements de l'électrode. La barrière d'injection des trous est définie comme la différence entre le niveau HOMO du SCO et le niveau de Fermi de l'électrode (cf § 2.3.2.2), le niveau HOMO du pentacène doit donc être calculé. Pour cela, une couche de 30 nm de pentacène est déposée sur une épaisseur de 150 nm d'or.

L'analyse du spectre du pentacène nécessite la définition de quelques paramètres^{2,3,4}:

- La différence entre les énergies cinétiques maximales du pentacène et de l'or est nommée \mathcal{E}_{VB}^F . Ce gap correspond à la barrière d'injection des trous.

- La différence entre le niveau du vide du pentacène et le niveau de Fermi de l'or est appelée \mathcal{E}_{vide}^F avec

$$\mathcal{E}_{vide}^F = h\nu - (\mathcal{E}_{VB}^F + E_{C_{max}}) \quad [5]$$

- De la même manière que pour l'or traité avec le PFBT, à l'interface métal/semi conducteur, un décalage Δ entre les niveaux du vide du métal et du semi conducteur est présent et dû à la formation d'un dipôle d'interface (cf § 2.3.2.2). Ce décalage Δ entre le niveau du vide du métal et du semi conducteur est défini comme suit :

$$\Delta = \mathcal{E}_{vide}^F - \phi_{Au} \quad [6]$$

- Le potentiel d'ionisation IP est calculé grâce à la relation :

$$IP = \mathcal{E}_{vide}^F + \mathcal{E}_{VB}^F \quad [7]$$

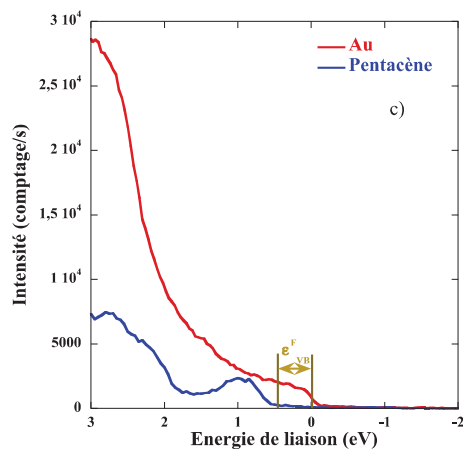
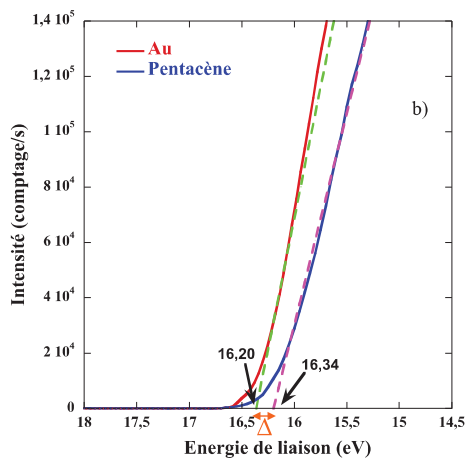
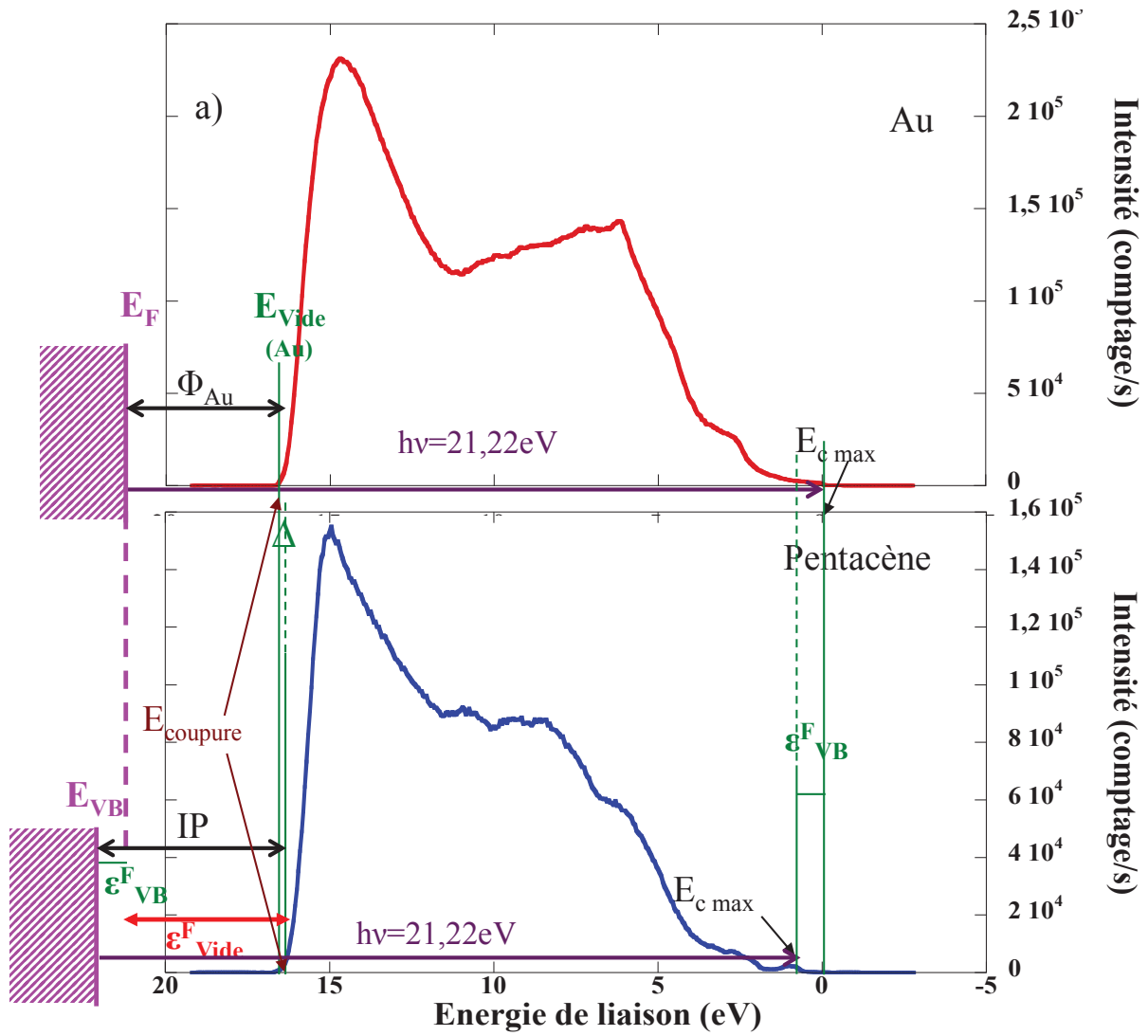


Figure A2-4: Spectres UPS comparés de la distribution en énergie de liaison E_L (a). Le décalage Δ entre le niveau du vide du métal et du semi conducteur est extrait à partir des tangentes indiquées en (b). Une différence entre les énergies cinétiques maximales (c'est-à-dire une énergie de liaison E_L minimale) de l'or et du pentacène \mathcal{E}_{VB}^F est à noter (c).

Grâce à la définition de ces différents paramètres (Figure A2-4), on en déduit le diagramme d'énergie de l'interface Au/Pentacène (Figure A2-5). Nos mesures montrent un dipôle d'interface de 0,1 eV alors que l'étude du groupe de Kahn a mesuré une polarisation de 0,6 eV⁵. La réduction du dipôle d'interface a été observé dans plusieurs études^{6,7} portant sur l'influence de la contamination à l'interface organique/métal. Celle-ci entraînerait une interaction plus faible entre le métal et le matériau organique ; l'interface organique/métal se rapprocherait ainsi d'un contact Mott-Schottky. Dans l'étude de Kahn, les évaporations du métal et de l'organique sont réalisées in situ alors que notre cas, le métal et le matériau organique sont en contact avec l'air lors du transfert de la boîte à gants vers la chambre UPS. La contamination éventuelle à l'interface pentacène/Au peut expliquer le faible dipôle d'interface observé.

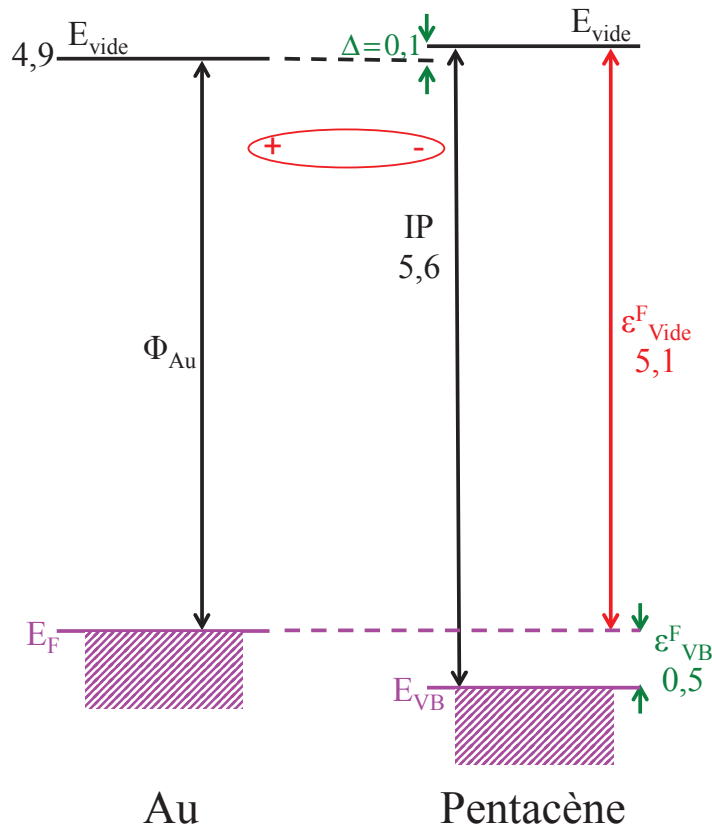


Figure A2-5: Représentation schématique de l'interface Au/Pentacène. ϵ^F_{VB} représente la barrière d'injection des trous. IP est le potentiel d'ionisation du pentacène. Un dipôle Δ , dont la direction est représentée schématiquement, se crée à l'interface. Les énergies sont en eV.

Annexe 3 Microscopie AFM

La fonction première de la microscopie à force atomique est l'analyse topographique tridimensionnelle des échantillons avec une résolution très importante pouvant aller jusqu'à la résolution atomique.

Un microscope à force atomique est composé d'un micro-levier (ou poutre) au bout duquel est placée une pointe, généralement en nitrure de silicium. Une céramique piézoélectrique permet le déplacement, suivant les 3 axes, de la poutre. Les forces (forces capillaires, force de van der Waals et force de répulsion inter-atomique¹) entre la pointe et la surface entraînent une déflexion du levier, détectée dans notre cas de manière optique. En effet, un faisceau laser est focalisé à l'arrière du levier et réfléchi via un miroir sur un photo-détecteur. Celui-ci comporte 4 photodiodes dont la tension est proportionnelle à la surface éclairée. Une boucle de contre-réaction annule ces déflexions et ramène le faisceau au centre du détecteur. L'image topologique est donnée par une échelle de couleur avec en convention les creux représentés par des zones sombres et des protubérances par des couleurs claires.

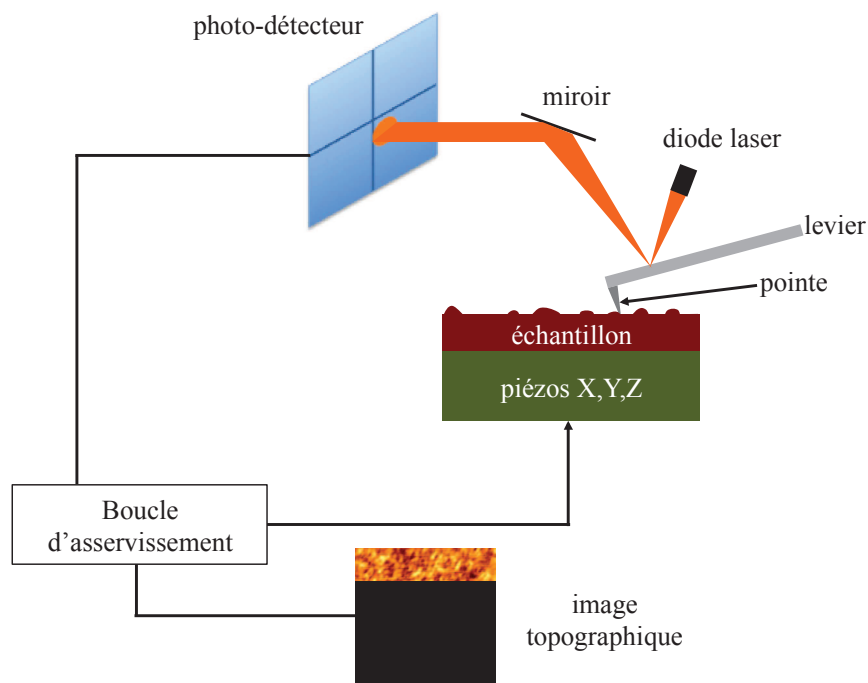


Figure A3-1 : Schéma de fonctionnement d'un microscope à force atomique (d'après A-L Deman, 2005 ²)

Il existe deux modes de fonctionnement :

➤ le mode contact : la pointe est en contact avec l'échantillon. Ce mode permet également, via les torsions induites par les frottements entre la pointe et l'échantillon, l'estimation du coefficient de friction de la surface.

➤ le mode non-contact ou « tapping » : la pointe oscille au-dessus de l'échantillon. La distance est maintenue constante entre la pointe et la surface et la pointe est excitée au voisinage de la fréquence de résonance. Les variations de l'amplitude de vibration permettent d'accéder à la topologie. Ce mode est principalement utilisé dans l'analyse de surfaces fragiles comme les matériaux organiques car la déformation de l'échantillon ainsi que l'agglomération de matériau sur la pointe sont réduits. C'est ce mode de fonctionnement qui nous servira pour nos études. L'AFM utilisé est un Veeco Dimension 3100.

Annexe 4 Energie de surface

Lorsqu'une goutte est déposée à la surface d'un solide, trois tensions interfaciales différentes (Figure A4-1) correspondant à trois interfaces différentes apparaissent :

- γ_{SG} (ou γ_S) caractérisant l'interface substrat-gaz,
- γ_{LS} caractérisant l'interface liquide-substrat,
- γ_{LG} (ou γ_L) caractérisant l'interface liquide-gaz.

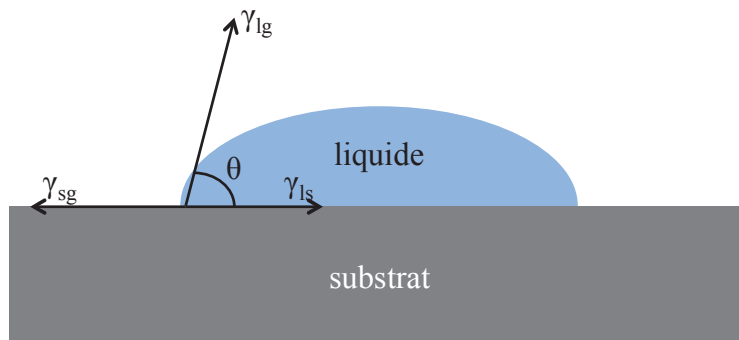


Figure A4-1: Goutte de liquide déposée sur un substrat : θ est l'angle de contact, la tension superficielle solide-gaz γ_{SG} , la tension superficielle liquide-gaz γ_{LG} et la tension superficielle liquide-solide γ_{LS} .

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation d'Young :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad [1]$$

La tension de surface peut être séparée en deux composantes, une composante dispersive et une composante polaire, dépendantes du type d'interaction présentes à la surface. La contribution relative de chaque composante est déterminée par la constitution chimique de la surface. Les forces de Van Der Waals (forces de London liées aux effets de dispersion entre dipôle induit/dipôle induit) vont donner lieu à la composante dispersive γ^d de l'énergie de surface et les forces attractives (forces de Keesom liées aux effets d'orientation entre dipôle permanent / dipôle permanent, forces de Debye résultant d'un effet d'induction entre dipôle permanent/dipôle induit) associées à des interactions de type hydrogène sont à l'origine de la composante polaire γ^p de l'énergie de surface¹. La présence de dipôles en surface est un

facteur limitant le transport des charges à l'interface SCO/diélectrique, c'est pourquoi dans notre étude, il est utile de déterminer la composante polaire de la tension de surface des surfaces de diélectriques avant et après traitement par des SAMs permettant de connaître leur caractère polaire. **Pour l'analyse des mesures des angles de contact, nous avons donc choisi d'utiliser le modèle d'Owens-Wendt² qui permet de déterminer les composantes polaire et dispersive de la tension de surface.**

L'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelée angle de contact θ . La mesure de cet angle de contact permet d'accéder à plusieurs informations :

- dans le cas où le liquide est de l'eau, la valeur de θ renseigne sur le caractère hydrophile (θ petit et $\cos\theta$ tend vers 1) ou hydrophobe ($\theta > 90^\circ$ et $\cos\theta$ négatif)
- en déposant une goutte de 3 liquides dont les composantes polaires et dispersives sont connues, on peut obtenir l'énergie de surface du solide par la méthode d'Owens-Wendt détaillée ci-dessous.

Pour mesurer cet angle, nous utilisons un goniomètre KRUSS DSA 100 (Figure A4-2). La goutte (quelques μL) est déposée sur le substrat et éclairée par un faisceau de lumière blanche. L'ombre de la goutte est recueillie par une caméra CCD puis analysée par un logiciel de traitement d'images permettant d'évaluer l'angle de contact.

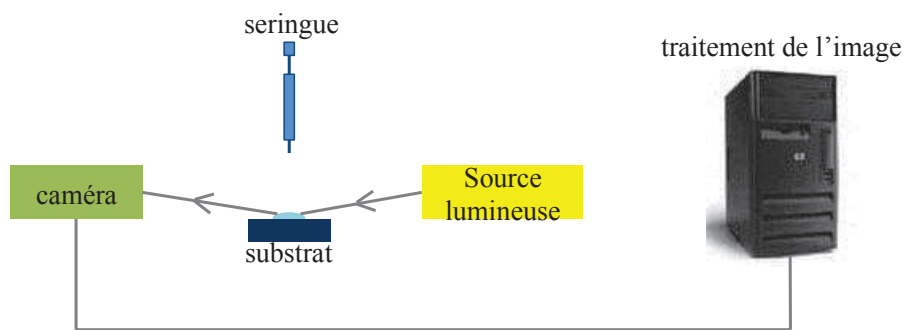


Figure A4-2: Schéma du dispositif expérimental permettant d'obtenir l'angle de contact (d'après M.Ternisien, 2008³)

Le travail d'adhésion du liquide sur le solide est le travail nécessaire pour séparer le liquide du solide, il est relié aux tensions de surface par la relation de Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad [2]$$

En reportant l'équation [1] dans l'équation [2], le travail d'adhésion est relié à l'angle de contact θ par la relation de Young-Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad [3]$$

Dans le modèle d'Owens-Wendt², les tensions de surface des liquides et du solide sont séparées en 2 composantes, l'une dispersive γ^d et l'autre polaire γ^p . On peut donc écrire les énergies de surface liquide γ_L et solide γ_S comme :

$$\begin{aligned} \gamma_L &= \gamma_L^d + \gamma_L^p \\ \gamma_S &= \gamma_S^d + \gamma_S^p \end{aligned} \quad [4]$$

Tout comme Fowkes l'a écrit pour les forces dispersives¹, les auteurs décomposent la composante polaire du travail d'adhésion par la moyenne géométrique des composantes polaires des énergies de surface des phases en présence. Le travail d'adhésion s'écrit :

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \quad [5]$$

D'où la relation reliant les composantes dispersives et polaires du solide et du liquide à l'angle de contact :

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p} \quad [6]$$

Pour déterminer les valeurs des composantes du solide, il est nécessaire de connaître préalablement les composantes polaires (γ^p) et dispersives (γ^d) des liquides utilisés.

En reformulant l'équation d'Owens-Wendt [6], on obtient la relation suivante :

$$\frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad [7]$$

Afin de déterminer les composantes polaires et dispersives du solide, l'équation d'Owens-Wendt est écrite sous la forme $y=ax+b$ avec :

$$\begin{aligned}x &= \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \\y &= \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}}\end{aligned}\quad [8]$$

qui conduit directement aux composantes dispersives et polaires du solide :

$$\begin{aligned}\gamma_S^p &= a^2 \\ \gamma_S^d &= b^2\end{aligned}\quad [9]$$

L'utilisation de 3 liquides au minimum est nécessaire afin de déterminer avec le moins d'incertitude possible les composantes polaires et dispersives du solide.

Communications scientifiques

Publications :

- TIPS-triphenodioxazine versus TIPS-Pentacene :Enhanced electron mobility for n-type organic field effect transistors,
Y. Nicolas*, F. Castet, **M. Devynck**, P. Tardy, L. Hirsch, C. Labrugère, H. Allouchi, T. Toupance, *Organic Electronics* **13** (2012) 1392
- Cumulative effects of electrode and dielectric surface modifications on pentacene-based transistors,
M. Devynck, P. Tardy, G. Wantz, Y. Nicolas, L. Vellutini, C. Labrugère, and L. Hirsch*, *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 053308
- Organic field-effect transistor with octadecyltrichlorosilane (OTS) self-assembled monolayers on gate oxide: effect of OTS quality,
M. Devynck*, P. Tardy, G. Wantz, Y. Nicolas, and L. Hirsch, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **56** 34106 (2011)

Communications orales :

- Control of pentacene morphology and electrode workfunction by interface modifications: Application to Organic Field Effect Transistors, International Conference in Organic Electronics (ICOE), 22-24 Juin 2011, Rome (Italie)
- Organic Field Effect Transistors : Interface modification, Organic Electronic Devices DIELOR, 11-13 Octobre 2010, Hyères (France)
- Participation au projet HI-Light (rapport d'avancement 2010-2012): Photocontrôle d'interactions hiérarchiques entre molécules organisées, Partenaires : Dr. Dario Bassani (ISM-UMR 5255), Dr. Philippe Hapiot (SCR-UMR 6226), Dr. Lionel Hirsch (IMS-UMR 5218).

Posters :

- Control of pentacene morphology and electrode workfunction by interface modifications: Application to Organic Field Effect Transistors, Matériaux et Nanostructures π conjuguées MNPC, 03-07 Octobre 2011, Obernai (France), 1er prix du meilleur poster
- Organic Field Effect Transistors: Interface modifications, Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micro-électronique JNRDM, 2010, Montpellier (France)
- Organic Field Effect Transistors: Interface modifications, International Conference in Organic Electronics (ICOE), Juin 2010, Paris (France)
- Transistors à effet de champ organique : Modification des interfaces, Matériaux et Nanostructures π conjuguées MNPC, Octobre 2009, Arcachon (Bordeaux)

Bibliographie

Chapitre 1

- ¹ A. Afzali, C.D. Dimitrakopoulos, and T.O. Graham, *Advanced Materials* **15**, 2066-2069 (2003).
- ² Z. Bao, A. Dodabalapur, and A.J. Lovinger, *Applied Physics Letters* **69**, 4108 (1996).
- ³ H. Sirringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E.P. Woo, *Science* **290**, 2123-2126 (2000).
- ⁴ Z. Bao, Y. Feng, A. Dodabalapur, V.R. Raju, and A.J. Lovinger, *Chemistry of Materials* **9**, 1299-1301 (1997).
- ⁵ D. Spiehl, S. Pankalla, M. Glesner, and E. Doersam, *Journal of Physics Conference* **345**, 012013 (2012).
- ⁶ P. Kopola, T. Aernouts, R. Sliz, S. Guillerez, M. Ylikunnari, D. Cheyns, M. Välimäki, M. Tuomikoski, J. Hast, G. Jabbour, R. Myllylä, and A. Maaninen, *Journal of Physics Conference* **95**, 1344-1347 (2011).
- ⁷ H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, and D.M. de Leeuw, *Nature* **401**, 685–688 (1999).
- ⁸ http://www.orgapolym.com/pdf/cahier2/rappel_hybridations.pdf
- ⁹ http://chezneros.ath.cx/index2/Cours/S2/Chimie/Cours/liaisonchimique_4.pdf
- ¹⁰ J. Ballet : Contribution à la réalisation de composants électroniques organique à base de poly(3octylthiophene), Thèse de l'Université Paul Sabatier Toulouse, 2006.
- ¹¹ Karl, N. *Festkörper Probleme* **14**, 261 (1974).
- ¹² L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E.C.-W. Ou, Ho P.K.-H., H. Sirringhaus, and R.H. Friend, *Letters to Nature* **434**, 194-199 (2005).
- ¹³ W. Warta and N. Karl, *Physical Review B* **32**, 1172 (1985).
- ¹⁴ R.W.I. De Boer, M.E. Gershenson, A.F. Morpurgo, and V. Podzorov, *Physica Status Solidi A* **201**, 1302-1331 (2004).

- ¹⁵ A. Miller and E. Abrahams, *Physical Review* **120**, 745–755 (1960).
- ¹⁶ G. Horowitz, R. Hajlaoui, and P. Delannoy, *Journal De Physique III* **5**, 355-371 (1995).
- ¹⁷ G. Horowitz, M. E. Hajlaoui, and R. Hajlaoui, *Journal of Applied Physics* **87**, 4456 (2000).
- ¹⁸ G. Horowitz and M.E. Hajlaoui, *Synthetic Metals* **122**, 185–189 (2001).
- ¹⁹ M. Shtein, J. Mapel, J.B. Benziger, and S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* **81**, 268 (2002).

Chapitre 2

- ¹ C. Bartic, H. Jansen, A. Campitelli, and S. Borghs, *Organic Electronics* **3**, 65-72 (2002).
- ² D.J. Gundlach, L. Zhou, J.A. Nichols, T.N. Jackson, P.V. Necliudov, and M.S. Shur, *Journal of Applied Physics* **100**, 024509 (2006).
- ³ P. V. Necliudov, M. S. Shur, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson, *SolidState Electronics* **47**, 259-262 (2003).
- ⁴ C Bock, D Pham, U Kunze, D Kafer, G Witte, and C Woll, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **40**, 2107-2109 (2008).
- ⁵ D. Gupta, M. Katiyar, and D. Gupta, *Organic Electronics* **10**, 775-784 (2009).
- ⁶ P.V. Necliudov, M.S. Shur, D.J. Gundlach, and T.N. Jackson, *Journal of Applied Physics* **88**, 6594 (2000).
- ⁷ G. Horowitz, *Advanced Polymers Science* 113–153 (2010).
- ⁸ J. Zaumseil, K.W. Baldwin, and J.A. Rogers, *Journal of Applied Physics* **93**, 6117 (2003).
- ⁹ Y. Roichman and N. Tessler, *Applied Physics Letters* **80**, 151 (2002).
- ¹⁰ C. Reese, M. Roberts, M.-M. Ling, and Z. Bao, *Materials Today* **7**, 20-27 (2004).
- ¹¹ R. A. Street and A. Salleo, *Applied Physics Letters* **81**, 2887 (2002).
- ¹² T. Richards and H. Sirringhaus, *Applied Physics Letters* **92**, 023512 (2008).
- ¹³ S. K. Park, T. N. Jackson, J. E. Anthony, and D. A. Mourey, *Applied Physics Letters* **91**, 063514 (2007).
- ¹⁴ A. Afzali, C.D. Dimitrakopoulos, and T.O. Graham, *Advanced Materials* **15**, 2066-2069 (2003).
- ¹⁵ H. Sirringhaus, *Science* **290**, 2123-2126 (2000).
- ¹⁶ X. Li, W.T.T. Smaal, C. Kjellander, B. van der Putten, K. Gualandris, E.C.P. Smits, J. Anthony, D.J. Broer, P.W.M. Blom, J. Genoe, and Gerwin Gelinck, *Organic Electronics* **12**, 1319-1327 (2011).

-
- ¹⁷ G.C. Schmidt, M. Bellmann, B. Meier, M. Hambsch, K. Reuter, H. Kempa, and A.C. Hübler, *Organic Electronics* **11**, 1683-1687 (2010).
- ¹⁸ http://www.grenoble-isere.com/etudes-et-territoires/pdf_filieres/EGS_Etude2009_V10.pdf
- ¹⁹ Adrian Von Muhlenen : Transistors organiques ultraminesces à base de pentacène, Thèse de doctorat EPFL (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne), 2007.
- ²⁰ D. Natali, L. Fumagalli, and M. Sampietro, *Journal of Applied Physics* **101**, 014501 (2007).
- ²¹ I. Pang, H. Kim, S. Kim, K. Jeong, H.-S. Jung, C.-J. Yu, H. Soh, and J. Lee, *Organic Electronics* **11**, 338-343 (2010).
- ²² H. Sirringhaus, R.H. Friend, X.C. Li, S.C. Moratti, A.B. Holmes, and N. Feeder, *Applied Physics Letters* **71**, 3871 (1997).
- ²³ S.J. Kang, M. Noh, D.S. Park, H.J. Kim, C.N. Whang, and C.H. Chang, *Journal of Applied Physics* **95**, 2293 (2004).
- ²⁴ G. Gu, M. G. Kane, J. E. Doty, and A. H. Firester, *Applied Physics Letters* **87**, 243512 (2005).
- ²⁵ A. Sharma, S.G.J. Mathijssen, M. Kemerink, D.M. de Leeuw, and P.A. Bobbert, *Applied Physics Letters* **95**, 253305 (2009).
- ²⁶ D.B.A. Rep, A.F. Morpurgo, W.G. Sloof, and T.M. Klapwijk, *Journal of Applied Physics* **93**, 2082 (2003).
- ²⁷ S.J. Zilker, C. Detcheverry, E. Cantatore, and D.M. De Leeuw, *Applied Physics Letters* **79**, 1124 (2001).
- ²⁸ X.H. Zhang, B. Domercq, and B. Kippelen, *Applied Physics Letters* **91**, 092114 (2007).
- ²⁹ L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E.C.-W. Ou, Ho P.K.-H., H. Sirringhaus, and R.H. Friend, *Letters to Nature* **434**, 194-199 (2005).
- ³⁰ C. Goldmann, C. Krellner, K.P. Pernstich, S. Haas, D.J. Gundlach, and B. Batlogg, *Journal of Applied Physics* **99**, 034507 (2006).
- ³¹ S.G.J. Mathijssen, M. Kemerink, A. Sharma, M. Cölle, P.A. Bobbert, R.A.J Janssen, and D.M. De Leeuw, *Advanced Materials* **20**, 975-979 (2008).

- ³² W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, Q. Wang, Y. Li, and H. Dai, *Nano Letters* **3**, 193-198 (2003).
- ³³ S. Kim, H. Yang, S. Yang, K. Hong, D. Choi, C. Yang, D. Chung, and C. Park, *Organic Electronics* **9**, 673-677 (2008).
- ³⁴ S.G. J Mathijssen, M. Cölle, H. Gomes, E.C.P Smits, B. de Boer, I. McCulloch, P.A. Bobbert, and D.M. de Leeuw, *Advanced Materials* **19**, 2785-2789 (2007).
- ³⁵ A.F. Stassen, R.W.I. De Boer, N.N. Iosad, and A.F. Morpurgo, *Applied Physics Letters* **85**, 9 (2004).
- ³⁶ J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, D. C. Cupertino, and S. Mohialdin Khaffaf, *Advanced Functional Materials* **13**, 199–204 (2003).
- ³⁷ C. Tanase, E.J. Meijer, P.W.M. Blom, and D.M. de Leeuw, *Organic Electronics* **4**, 33-37 (2003).
- ³⁸ G. Horowitz, *Journal of Materials Research* **19**, 1946-1962 (2004).
- ³⁹ Knipp, D., Murti, D.K., Krusor, B., Apte, R., Jiang, L., Lu, J.P., Ong, B.S., Street, R.A. , *Mater. Res. Soc. Symp.* 665 (2001) 207-212
- ⁴⁰ H.S. Lee, D.H. Kim, J.H. Cho, Y.D. Park, J.S. Kim, and K. Cho, *Advanced Functional Materials* **16**, 1859-1864 (2006).
- ⁴¹ M. Shtein, J. Mapel, J.B. Benziger, and S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* **81**, 268 (2002).
- ⁴² G. Horowitz and M.E. Hajlaoui, *Synthetic Metals* **122**, 185-189 (2001).
- ⁴³ A. Di Carlo, F. Piacenza, A. Bolognesi, B. Stadlober, and H. Maresch, *Applied Physics Letters* **86**, 263501 (2005).
- ⁴⁴ D. Knipp, R.A. Street, A. Völkel, and J. Ho, *Journal of Applied Physics* **93**, 347 (2003).
- ⁴⁵ S.Y. Yang, K. Shin, and C.E. Park, *Advanced Functional Materials* **15**, 1806-1814 (2005).
- ⁴⁶ L Torsi, A Dodabalapur, L J Rothberg, A W P Fung, and H E Katz, *Science* **272**, 1462-1464 (1996).

-
- ⁴⁷ S. Steudel, S. De Vusser, S. De Jonge, D. , S. Verlaak, J. Genoe, and P. Heremans, *Applied Physics Letters* **85**, 4400 (2004).
- ⁴⁸ S.E. Fritz, T.W. Kelley, and C.D. Frisbie, *The Journal of Physical Chemistry. B* **109**, 10574-7 (2005).
- ⁴⁹ G. Horowitz and P. Delannoy, *Journal of Applied Physics* **70**, 469 (1991).
- ⁵⁰ J. Veres, S.D. Ogier, S.W. Leeming, D.C. Cupertino, and S. Mohialdin Khaffaf, *Advanced Functional Materials* **13**, 199–204 (2003).
- ⁵¹ J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, and D. De Leeuw, *Chemistry of Materials* **16**, 4543-4555 (2004).
- ⁵² A Salleo, M L Chabinye, M S Yang, and R A Street, *Applied Physics Letters* **81**, 4383 (2002).
- ⁵³ Y. Fujisaki, Y. Inoue, T. Kurita, S. Tokito, H. Fujikake, and H. Kikuchi, *Japanese Journal of Applied Physics* **43**, 372-377 (2004).
- ⁵⁴ C.D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kymissis, A. Callegari, and J.M. Shaw, *Science* **283**, 822-824 (1999).
- ⁵⁵ G. Horowitz, R. Hajlaoui, and P. Delannoy, *Journal De Physique III* **5**, 355-371 (1995).
- ⁵⁶ Y. Jang, D.H. Kim, Y.D. Park, J.H. Cho, M. Hwang, and K. Cho, *Applied Physics Letters* **87**, 152105 (2005).
- ⁵⁷ L.A. Majewski, R. Schroeder, and M. Grell, *Advanced Functional Materials* **15**, 1017-1022 (2005).
- ⁵⁸ L.A. Majewski and M. Grell, *Synthetic Metals* **151**, 175-179 (2005).
- ⁵⁹ R. Ruiz, D. Choudhary, B. Nickel, T. Toccoli, K.-C. Chang, A.C. Mayer, P. Clancy, J.M. Blakely, R.L. Headrick, S. Iannotta, and G.G. Malliaras, *Chemistry of Materials* **16**, 4497-4508 (2004).
- ⁶⁰ K. Shankar and T. N. Jackson, *Journal of Materials Research* **19**, 2003-2007 (2004).

-
- ⁶¹ W. Kalb, P. Lang, M. Mottaghi, H. Aubin, G. Horowitz, and M. Wuttig, *Synthetic Metals* **146**, 279-282 (2004).
- ⁶² M. Mottaghi and G. Horowitz, *Organic Electronics* **7**, 528-536 (2006).
- ⁶³ D. Janssen, R. Depalma, S. Verlaak, P. Heremans, and W. Dehaen, *Thin Solid Films* **515**, 1433-1438 (2006).
- ⁶⁴ Y.X. Zhuang, O. Hansen, T. Knieling, C. Wang, P. Rombach, W. Lang, W. Benecke, M. Kehlenbeck, and J. Koblitz, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **16**, 2259-2264 (2006).
- ⁶⁵ C.-A. Di, G. Yu, Y. Liu, Y. Guo, X. Sun, J. Zheng, Y. Wen, Y. Wang, W. Wu, and D. Zhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 7268-73 (2009).
- ⁶⁶ P. Ribič, V. Kalihari, C. Frisbie, and G. Bratina, *Physical Review B* **80**, 1-8 (2009).
- ⁶⁷ W.-Y. Chou, C.-W. Kuo, H.-L. Cheng, Y.-R. Chen, F.-C. Tang, F.-Y. Yang, D.-Y. Shu, and C.-C. Liao, *Applied Physics Letters* **89**, 112126 (2006).
- ⁶⁸ D.H. Kim, Y. Jang, Y.D. Park, and K. Cho, *Langmuir* **21**, 3203-6 (2005).
- ⁶⁹ D.H. Kim, Y.D. Park, Y. Jang, H. Yang, Y.H. Kim, J.I. Han, D.G. Moon, S. Park, T Chang, C Chang, M Joo, C Y Ryu, and K Cho, *Advanced Functional Materials* **15**, 77-82 (2005).
- ⁷⁰ W.S. Hu, Y.T. Tao, Y.J. Hsu, D.H. Wei, and Y.S. Wu, *Langmuir* **21**, 2260-6 (2005).
- ⁷¹ I. Kymissis, C.D. Dimitrakopoulos, and S. Purushothaman, *IEEE Transactions on Electron Devices* **48**, 1060-1064 (2001).
- ⁷² S. Narioka, H. Ishii, D. Yoshimura, M. Sei, Y. Ouchi, K. Seki, S. Hasegawa, T. Miyazaki, Y. Harima, and K. Yamashita, *Applied Physics Letters* **67**, 1899 (1995).
- ⁷³ I. G. Hill, a. Rajagopal, a. Kahn, and Y. Hu, *Applied Physics Letters* **73**, 662 (1998).
- ⁷⁴ A. Kahn, N. Koch, and W. Gao, *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* **41**, 2529-2548 (2003).
- ⁷⁵ H. Ishii and K. Seki, *IEEE Transactions on Electron Devices* **44**, 1295-1301 (1997).
- ⁷⁶ G. Heimel, L. Romaner, J.-L. Brédas, and E. Zojer, *Physical Review Letters* **96**, 2-5 (2006).

- ⁷⁷ X. Crispin, C. Bureau, V.M. Geskin, R. Lazzaroni, W.R. Salaneck, and J.L. Bredas, *Journal of Chemical Physics* **111**, 3237-3251 (1999).
- ⁷⁸ H. Vazquez, F. Flores, R. Oszwaldowski, J. Ortega, R. Pérez, and A. Kahn, *Applied Surface Science* **234**, 107-112 (2004).
- ⁷⁹ C. Shen, A. Kahn, and J. Schwartz, *Journal of Applied Physics* **89**, 449 (2001).
- ⁸⁰ C. Shen and A. Kahn, *Organic Electronics* **2**, 89-95 (2001).
- ⁸¹ I.G. Hill, J. Schwartz, and A. Kahn, *Organic Electronics* **1**, 5-13 (2000).
- ⁸² I.G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz and A. Kahn, *Applied Surface Science* **166**, 354-362 (2000)
- ⁸³ J.A. Nichols, D.J. Gundlach, and T.N. Jackson, *Applied Physics Letters* **83**, 2366 (2003).
- ⁸⁴ S. Luan and G.W. Neudeck, *Journal of Applied Physics* **72**, 766-772 (1992).
- ⁸⁵ H. Klauk, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, L. Zhou, C.D. Sheraw, J.A. Nichols, and T.N. Jackson, *Solid-State Electronics* **47**, 297-301 (2003).

Chapitre 3

- ¹ O. L. Griffith, J. E. Anthony, A. G. Jones, and D. L. Lichtenberger, *Journal of the American Chemical Society* **132**, 580–6 (2010).
- ² R. Mitsumoto, T. Araki, E. Ito, Y. Ouchi, K. Seki, O.V. Boltalina, V.K. Pavlovich, and L.N. Sidorov, *Journal of Physical Chemistry A* **102**, 552-560 (1998).
- ³ <http://www.tungsten.com/ebevap.html>
- ⁴ C. Bock, D. V. Pham, U. Kunze, D. Käfer, G. Witte, and C. Wöll, *Journal of Applied Physics* **100**, 114517 (2006).
- ⁵ C. Bock, D. Pham, U. Kunze, D. Kafer, G. Witte, and C. Woll, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **40**, 2107-2109 (2008).
- ⁶ I. Kymissis, C.D. Dimitrakopoulos, and S. Purushothaman, *IEEE Transactions on Electron Devices* **48**, 1060-1064 (2001).
- ⁷ C. Bock, D. V. Pham, U. Kunze, D. Käfer, G. Witte, and A. Terfort, *Applied Physics Letters* **91**, 052110 (2007).
- ⁸ D. Boudinet, M. Benwadih, Y. Qi, S. Altazin, J.-M. Verilhac, M. Kroger, C. Serbutoviez, R. Gwoziecki, R. Coppard, and G. Le Blevennec, *Organic Electronics* **11**, 227-237 (2010).
- ⁹ K. P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, a. N. Rashid, and G. Schitter, *Journal of Applied Physics* **96**, 6431 (2004).
- ¹⁰ I. H. Campbell, J. D. Kress, R. L. Martin, and D. L. Smith, *Applied Physics* **71**, 3528 (1997).
- ¹¹ R.W. Zehner, B.F. Parsons, R.P. Hsung, and L.R. Sita, *Langmuir* **15**, 1121-1127 (1999).
- ¹² B. De Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. Van Woudenberg, and P. W. M. Blom, *Advanced Materials* **17**, 621-625 (2005).
- ¹³ P. Marmont, N. Battaglini, P. Lang, G. Horowitz, J. Hwang, A. Kahn, C. Amato, and P. Calas, *Organic Electronics* **9**, 419-424 (2008).
- ¹⁴ A. Ulman, *Chemical Reviews* **96**, 1533-1554 (1996).
- ¹⁵ P. Fenter, P. Eisenberger, and K.S. Liang, *Physical Review B* **70**, 2447-2450 (1993).

-
- ¹⁶ L. Strong and G.M. Whitesides, *Langmuir* **4**, 546-558 (1988).
- ¹⁷ S. K. Park, T. N. Jackson, J. E. Anthony, and D. A. Mourey, *Applied Physics Letters* **91**, 063514 (2007).
- ¹⁸ B. De Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. Van Woudenberg, and P. W. M. Blom, *Advanced Materials* **17**, 621-625 (2005).
- ¹⁹ L.A. Majewski, M. Grell, S.D. Ogier, and J. Veres, *Organic Electronics* **4**, 27-32 (2003).
- ²⁰ Ziegler et Chu, *At. data Nucl. Data Tables*, **13** (1974) 463
- ²¹ D. H. Dinh, L. Vellutini, B. Bennetau, C. Dejous, D. Rebière, E. Pascal, D. Moynet, C. Belin, B. Desbat, C. Labrugère, and J.-P. Pillot, *Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids* **25**, 5526-35 (2009).
- ²² J.E. McDermott, M. McDowell, I.G. Hill, J. Hwang, A. Kahn, S.L. Bernasek, and J. Schwartz, *The Journal of Physical Chemistry. A* **111**, 12333-8 (2007).
- ²³ C. Goldmann, C. Krellner, K.P. Pernstich, S. Haas, D.J. Gundlach, and B. Batlogg, *Journal of Applied Physics* **99**, 034507 (2006).
- ²⁴ L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E.C.-W. Ou, Ho P.K.-H., H. Sirringhaus, and R.H. Friend, *Letters to Nature* **434**, 194-199 (2005).
- ²⁵ I. Yagi, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, *Applied Physics Letters* **86**, 103502 (2005).
- ²⁶ M. McDowell, I. G. Hill, J. E. McDermott, S. L. Bernasek, and J. Schwartz, *Applied Physics Letters* **88**, 073505 (2006).
- ²⁷ H.-S. Seo, Y.-S. Jang, Y. Zhang, P.S. Abthagir, and J.-H. Choi, *Organic Electronics* **9**, 432-438 (2008).
- ²⁸ J. Collet, O. Tharaud, A. Chapoton, and D. Vuillaume, *Applied Physics Letters* **76**, 1941 (2000).
- ²⁹ M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, S. Maisch, F. Effenberger, C. Dehm, M. Schu, M. Brunnbauer, and F. Stellacci, *Letters to Nature* **431**, 963-966 (2004).
- ³⁰ D.K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J.V. Yakhmi, and D. Vuillaume, *Analytica Chimica Acta* **568**, 84-108 (2006).

-
- ³¹ G. Yoshikawa, J.T. Sadowski, A. Al-Mahboob, Y. Fujikawa, T. Sakurai, Y. Tsuruma, S. Ikeda, and K. Saiki, *Applied Physics Letters* **90**, 251906 (2007).
- ³² M.K. Chaudhury, *Materials Science and Engineering: R* **16**, 97-159 (1996).
- ³³ H. Klauk, U. Zschieschang, and M. Halik, *Journal of Applied Physics* **102**, 074514 (2007).
- ³⁴ W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F.G. Morin, and L. Reven, *Langmuir* **12**, 6429-6435 (1996).
- ³⁵ B. Adolphi, E. Jähne, G. Busch, and X. Cai, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **379**, 646-52 (2004).
- ³⁶ J. B. Brzoska, I. Ben Azouz, and F. Rondelez, *Langmuir* **10**, 4367-4373 (1994).
- ³⁷ A.F. Scott, J.E. Gray-Munro, and J.L. Shepherd, *Journal of Colloid and Interface Science* **343**, 474-483 (2010).
- ³⁸ W.R. Thompson, M. Cai, M. Ho, and J.E. Pemberton, *Langmuir* **13**, 2291-2302 (1997).
- ³⁹ W. Hertl and M.L. Hair, **75**, 2181-2185 (1971).
- ⁴⁰ S.V. Slavov, A.R. Sanger, and K.T. Chuang, *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 983-989 (2000).
- ⁴¹ L.G. Hector Jr, S.M. Opalka, Nitowski G.A., Wieserman L., D.J. Siegel, H. Yu, and J.B. Adams, *Surface Science* **494**, 1-20 (2001).
- ⁴² D.M. Spori, N.V. Venkataraman, S.G.P. Tosatti, F. Durmaz, N.D. Spencer, and S. Zürcher, *Langmuir* **23**, 8053-60 (2007).
- ⁴³ Y.-T. Tao, *Journal of the American Chemical Society* **115**, 4350-4358 (1993).
- ⁴⁴ L. Motte and M.P. Pileni, *Applied Surface Science* **164**, 60-67 (2000).
- ⁴⁵ K. Fukuda, T. Hamamoto, T. Yokota, T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, and Takao Someya, *Applied Physics Letters* **95**, 203301 (2009).
- ⁴⁶ I. G. Hill, C. M. Weinert, L. Kreplak, and B. P. Zyl, *Applied Physics A* **95**, 81-87 (2008).
- ⁴⁷ H. Tada and H. Nagayama, *Langmuir* **11**, 136-142 (1996).

-
- ⁴⁸ V. DePalma and N. Tillman, *Langmuir* **5**, 868-872 (1989).
- ⁴⁹ H.Y. Nie, M.J. Walzak, and N.S. McIntyre, *Langmuir* **18**, 2955–2958 (2002).
- ⁵⁰ H-Y Nie, M. J. Walzak, and N. S. McIntyre, *The Journal of Physical Chemistry. B* **110**, 21101-8 (2006).
- ⁵¹ Y. Ito, A. A. Virkar, S. Mannsfeld, J. H. Oh, M. Toney, J. Locklin, and Z. Bao, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 9396-9404 (2009).
- ⁵² B. C. Bunker, R. W. Carpick, R. a. Assink, M. L. Thomas, M. G. Hankins, J. a. Voigt, D. Sipola, M. P. de Boer, and G. L. Gulley, *Langmuir* **16**, 7742-7751 (2000).
- ⁵³ J. Peanasky, H. M. Schneider, S. Granick, and C. R. Kessel, *Langmuir* **11**, 953-962 (1995).
- ⁵⁴ A. G. Lambert, D. J. Neivandt, R. A. M. Aloney, and P. B. Davies, *Langmuir* **16**, 8377-8382 (2000).
- ⁵⁵ P. Silberzan, Léger L., Auserré D., and Benattar J. J., *Langmuir* **7**, 1647-1651 (1991).
- ⁵⁶ C.P. Tripp and M.L. Hair, *Langmuir* **8**, 1120–1126 (1992).
- ⁵⁷ Y. Wang and M. Lieberman, *Langmuir* **19**, 1159-1167 (2003).
- ⁵⁸ J. Sagiv, *Journal of the American Chemical Society* **399**, 92-98 (1980).
- ⁵⁹ C. Carraro, O. W. Yauw, M. M. Sung, and R. Maboudian, *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 4441-4445 (1998).
- ⁶⁰ A. Glaser, J. Foisner, H. Hoffmann, and G. Friedbacher, *Langmuir* **20**, 5599-5604 (2004).
- ⁶¹ A. N. Parikh, D. L. Allara, I. B. Azouz, and F. Rondelez, *Journal of Physical Chemistry* **98**, 7577-7590 (1994).
- ⁶² S. Desbief, L. Patrone, D. Goguenheim, D. Guérin, and D. Vuillaume, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 2870-9 (2011).
- ⁶³ J. Barriga, B. Coto, and B. Fernandez, *Tribology International* **40**, 960-966 (2007).
- ⁶⁴ J. Dong, A. Wang, K.Y.S. Ng, and G. Mao, *Thin Solid Films* **515**, 2116-2122 (2006).

-
- ⁶⁵ S.P. Koiry, D.K. Aswal, Vibha Saxena, N. Padma, A.K. Chauhan, N. Joshi, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, D. Guerin, and D. Vuillaume, *Applied Physics Letters* **90**, 113118 (2007).
- ⁶⁶ D. H. Dinh, L. Vellutini, B. Bennetau, C. Dejous, D. Rebière, E. Pascal, D. Moynet, C. Belin, B. Desbat, C. Labrugère, and J.-P. Pillot, *Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids* **25**, 5526-35 (2009).
- ⁶⁷ I. Yagi, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, *Applied Physics Letters* **86**, 103502 (2005).
- ⁶⁸ K. Bierbaum, M. Kinzler, C. Woll, M. Grunze, G. Hahner, S. Heid, and F. Effenberger, *Langmuir* **11**, 512-518 (1995).
- ⁶⁹ E.S. Gawalt, M.J. Avaltroni, N. Koch, and J. Schwartz, *Langmuir* **17**, 5736-5738 (2001).
- ⁷⁰ D.K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J.V. Yakhmi, and D. Vuillaume, *Analytica Chimica Acta* **568**, 84-108 (2006).
- ⁷¹ L. Ricard, R. Cavagnat, and M. Rey-Lafon, *Journal of Physical Chemistry* **89**, 4887-4894 (1985).
- ⁷² K. Suemori, S. Uemura, M. Yoshida, S. Hoshino, N. Takada, T. Kodzasa, and T. Kamata, *Applied Physics Letters* **91**, 192112 (2007).
- ⁷³ U. Kraft, U. Zschieschang, F. Ante, D. Kälblein, C. Kamella, K. Amsharov, M. Jansen, K. Kern, E. Weber, and H. Klauk, *Journal of Materials Chemistry* **20**, 6416 (2010).
- ⁷⁴ B. Janczuk, T. Bialopiotrowicz, and W. Wojcik, *Journal of Colloid and Interface Science* **127**, 59-66 (1989).
- ⁷⁵ Y. Zhang, H.-S. Seo, M.-J. An, J.-D. Oh, and J.-H. Choi, *Journal of Applied Physics* **109**, 084503 (2011).
- ⁷⁶ M. Abbas, G. Cakmak, N. Tekin, A. Kara, H.Y. Guney, E. Arici, and N.S. Sariciftci, *Organic Electronics* **12**, 497-503 (2011).
- ⁷⁷ Y. Zhang, H.-S. Seo, M.-J. An, J.-D. Oh, and J.-H. Choi, *Journal of Applied Physics* **109**, 084503 (2011).
- ⁷⁸ L.A. Majewski and M. Grell, *Synthetic Metals* **151**, 175-179 (2005).

⁷⁹ P. Fontaine, D. Goguenheim, D. Deresmes, D. Vuillaume, M. Garet, and F. Rondelez, *Applied Physics Letters* **62**, 2256 (1993).

⁸⁰ S.A. Kulkarni and K.P. Vijayamohanan, *Surface Science* **601**, 2983-2993 (2007).

⁸¹ A. Jedaa, M. Burkhardt, U. Zschieschang, H. Klauk, D. Habich, G. Schmid, and M. Halik, *Organic Electronics* **10**, 1442-1447 (2009).

⁸² T. Hauffman, O. Blajiev, J. Snauwaert, C. van Haesendonck, A. Hubin, and H. Terryn, *Langmuir* **24**, 13450-13456 (2008).

⁸³ J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, and D. De Leeuw, *Chemistry of Materials* **16**, 4543-4555 (2004).

Chapitre 4

- ¹ D.K. Aswal, S. Lenfant, D. Guerin, J.V. Yakhmi, and D. Vuillaume, *Analytica Chimica Acta* **568**, 84-108 (2006).
- ² M. Scholten and J.E.A.M. van den Meerakker, *Journal of The Electrochemical Society* **140**, 471 (1993).
- ³ P. Ribič, V. Kalihari, C. Frisbie, and G. Bratina, *Physical Review B* **80**, 1-8 (2009).
- ⁴ D.H. Kim, Y. Jang, Y.D. Park, and K. Cho, *Macromolecules* **39**, 5843-5847 (2006).
- ⁵ Y. Wang and M. Lieberman, *Langmuir* **19**, 1159-1167 (2003).
- ⁶ D. Janssen, R. Depalma, S. Verlaak, P. Heremans, and W. Dehaen, *Thin Solid Films* **515**, 1433-1438 (2006).
- ⁷ L.L. Kosbar, C.D. Dimitrakopoulos, D.J. Mascaro, *Materials Research Society Symposium-Proceedings* **665** (2001) 401-406
- ⁸ A.R. Balkenende, H.J.A.P. van de Boogaard, M. Scholten, and N.P. Willard, *Langmuir* **14**, 5907-5912 (1998).
- ⁹ K.-J. Chang, F.-Y. Yang, C.-C. Liu, M.-Y. Hsu, T.-C. Liao, and H.-C. Cheng, *Organic Electronics* **10**, 815-821 (2009).
- ¹⁰ Y.X. Zhuang, O. Hansen, T. Knieling, C. Wang, P. Rombach, W. Lang, W. Benecke, M. Kehlenbeck, and J. Koblitz, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **16**, 2259-2264 (2006).
- ¹¹ C.-A. Di, G. Yu, Y. Liu, Y. Guo, X. Sun, J. Zheng, Y. Wen, Y. Wang, W. Wu, and D. Zhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 7268-73 (2009).
- ¹² S.H. Park, H.S. Lee, J.-D. Kim, D.W. Breiby, E. Kim, Y.D. Park, D.Y. Ryu, D.R. Lee, and J.H. Cho, *Journal of Materials Chemistry* **21**, 15580 (2011).
- ¹³ S.Y. Yang, K. Shin, and C.E. Park, *Advanced Functional Materials* **15**, 1806-1814 (2005).
- ¹⁴ M.R. Linford and C.E.D. Chidsey, *Journal of the American Chemical Society* **115**, 12631-12632 (1993).
- ¹⁵ K.-I. Iimura, Y. Nakajima, and T. Kato, *Thin Solid Films* **379**, 230-239 (2000).

-
- ¹⁶ M.R. Linford, P. Fenter, P.M. Eisenberger, and C.E.D. Chidsey, *Journal of the American Chemical Society* **117**, 3145-3155 (1995).
- ¹⁷ L. Ricard, R. Cavagnat, and M. Rey-Lafon, *Journal of Physical Chemistry* **89**, 4887-4894 (1985).
- ¹⁸ D.L. Allara, *Biosensors and Bioelectronics* **10**, 771-783 (1995).
- ¹⁹ H. S. Lee, D. H. Kim, J. H. Cho, M. Hwang, Y. Jang, and K. Cho, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 10556-64 (2008).
- ²⁰ D.H. Kim, H.S. Lee, H. Yang, L. Yang, and K. Cho, *Advanced Functional Materials* **18**, 1363-1370 (2008).
- ²¹ Q. Qi, A. Yu, P. Jiang, and C. Jiang, *Applied Surface Science* **255**, 5096-5099 (2009).
- ²² S.E. Fritz, T.W. Kelley, and C.D. Frisbie, *The Journal of Physical Chemistry. B* **109**, 10574-7 (2005).
- ²³ S. Steudel, S. De Vusser, S. De Jonge, D. Janssen, S. Verlaak, J. Genoe, and P. Heremans, *Applied Physics Letters* **85**, 4400 (2004).
- ²⁴ J.Y. Huang, K.J. Song, A. Lagoutchev, P.K. Yang, and T.J. Chuang, **13**, 58-64 (1997).
- ²⁵ G. Horowitz, R. Hajlaoui, R. Bourguiga, and M. Hajlaoui, *Synthetic Metals* **101**, 401-404 (1999).
- ²⁶ G. Gu, M. G. Kane, J. E. Doty, and A. H. Firester, *Applied Physics Letters* **87**, 243512 (2005).
- ²⁷ L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E.C.-W. Ou, Ho P.K.-H., H. Sirringhaus, and R.H. Friend, *Letters to Nature* **434**, 194-199 (2005).
- ²⁸ X.H. Zhang, B. Domercq, and B. Kippelen, *Applied Physics Letters* **91**, 092114 (2007).
- ²⁹ D. Kumaki, S. Ando, S. Shimono, Y. Yamashita, T. Umeda, and S. Tokito, *Applied Physics Letters* **90**, 053506 (2007).
- ³⁰ D. Kumaki, T. Umeda, and S. Tokito, *Applied Physics Letters* **92**, 93309 (2008).

-
- ³¹ A. Herasimovich, S. Scheinert, and I. Hörselmann, *Journal of Applied Physics* **102**, 054509 (2007).
- ³² J. Veres, S.D. Ogier, S.W. Leeming, D.C. Cupertino, and S. Mohialdin Khaffaf, *Advanced Functional Materials* **13**, 199–204 (2003).
- ³³ R.D. Peters, P.F. Nealey, J.N. Crain, and F.J. Himpsel, *Langmuir* **18**, 1250-1256 (2002).
- ³⁴ Y. Liu, L.K. Wolf, and M.C. Messmer, *Langmuir* **17**, 4329-4335 (2001).
- ³⁵ Y. Wang and M. Lieberman, *Langmuir* **19**, 1159-1167 (2003).
- ³⁶ Y. Ito, A. A. Virkar, S. Mannsfeld, J. H. Oh, M. Toney, J. Locklin, and Z. Bao, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 9396-9404 (2009).
- ³⁷ M. Devynck, P. Tardy, G. Wantz, Y. Nicolas, and L. Hirsch, *The European Physical Journal Applied Physics* **56**, 34106 (2011).
- ³⁸ B. De Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. Van Woudenberg, and P. W. M. Blom, *Advanced Materials* **17**, 621-625 (2005).
- ³⁹ C. Bock, D. V. Pham, U. Kunze, D. Käfer, G. Witte, and C. Wöll, *Journal of Applied Physics* **100**, 114517 (2006).
- ⁴⁰ I.H. Campbell, S. Rubin, T.A. Zawodzinski, J.D. Kress, R.L. Martin, D.L. Smith, N.N. Barashkov, and J.P. Ferraris, *Physical Review B* **54**, 14321-14324 (1996).
- ⁴¹ D.M. Alloway, M. Hofmann, D.L. Smith, N.E. Gruhn, A.L. Graham, R. Colorado, V.H. Wysocki, T.R. Lee, P.A. Lee, and N.R. Armstrong, *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 11690-11699 (2003).
- ⁴² B. H. Hamadani and D. Natelson, *Applied Physics Letters* **84**, 443 (2004).
- ⁴³ D. Boudinet, M. Benwadih, Y. Qi, S. Altazin, J.-M. Verilhac, M. Kroger, C. Serbutoviez, R. Gwoziecki, R. Coppard, G. Le Blevenec, A. Kahn, and G. Horowitz, *Organic Electronics* **11**, 227–237 (2010).
- ⁴⁴ M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, and W. Weber, *Journal of Applied Physics* **93**, 2977 (2003).

⁴⁵ K. P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D. J. Gundlach, B. Batlogg, a. N. Rashid, and G. Schitter, *Journal of Applied Physics* **96**, 6431 (2004).

⁴⁶ S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa, and Y. Iwasa, *Nature Materials* **3**, 317-22 (2004).

⁴⁷ M. Devynck, P. Tardy, G. Wantz, Y. Nicolas, L. Vellutini, C. Labrugère, and L. Hirsch, *Applied Physics Letters* **100**, 053308 (2012).

Chapitre 5

- ¹ B. Adolphi, E. Jähne, G. Busch, and X. Cai, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **379**, 646-52 (2004).
- ² Y. Kato, S. Iba, R. Teramoto, T. Sekitani, T. Someya, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, *Applied Physics Letters* **84**, 3789 (2004).
- ³ H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, and W. Weber, *Journal of Applied Physics* **92**, 5259 (2002).
- ⁴ S.Y. Yang, K. Shin, and C.E. Park, *Advanced Functional Materials* **15**, 1806-1814 (2005).
- ⁵ H. Klauk, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, L. Zhou, C.D. Sheraw, J.A. Nichols, and T.N. Jackson, *Solid-State Electronics* **47**, 297-301 (2003).
- ⁶ M Mottaghi and G Horowitz, *Organic Electronics* **7**, 528-536 (2006).
- ⁷ G. Horowitz, M. E. Hajlaoui, and R. Hajlaoui, *Journal of Applied Physics* **87**, 4456 (2000).
- ⁸ B. Janczuk, T. Bialopiotrowicz, and W. Wojcik, *Journal of Colloid and Interface Science* **127**, 59-66 (1989).
- ⁹ C.-A. Di, G. Yu, Y. Liu, Y. Guo, X. Sun, J. Zheng, Y. Wen, Y. Wang, W. Wu, and D. Zhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 7268-73 (2009).
- ¹⁰ X. Ma, B. Wigington, and D. Bouchard, *Langmuir* **26**, 11886-11893 (2010).
- ¹¹ Q. Qi, A. Yu, P. Jiang, and C. Jiang, *Applied Surface Science* **255**, 5096-5099 (2009).
- ¹² R. Nouchi and I. Kanno, *Journal of Applied Physics* **94**, 3212 (2003).
- ¹³ I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007)
- ¹⁴ O. Acton, G. Ting, H. Ma, and A.K.-Y. Jen, *Applied Physics Letters* **93**, 083302 (2008).
- ¹⁵ J. Zhou, F. Zhang, L. Lan, S. Wen, and J. Peng, *Applied Physics Letters* **91**, 253507 (2007).

Bibliographie : Annexes

Annexe 2

- ¹ B. de Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. van Woudenberg, and P. W. M. Blom, *Advanced Materials* **17**, 621-625 (2005).
- ² G. Greczynski, T. Kugler, and W.R. Salaneck, *Current Applied Physics* **1**, 98-106 (2001).
- ³ W. R. Salaneck, M. Logdlund, M. Fahlman, G. Greczynski, and T. Kugler, *Materials Science* **34**, 121-146 (2001).
- ⁴ Th. Kugler, W.R. Salaneck, H. Rost, and A.B. Holmes, *Chemical Physics Letters* **310**, 391–396 (1999).
- ⁵ F. Amy, C. Chan, and A. Kahn, *Organic Electronics* **6**, 85-91 (2005).
- ⁶ M. Grobosch and M. Knupfer, *The Open Applied Physics Journal* **4**, 8-18 (2011).
- ⁷ J. Hwang, A. Wan, and A. Kahn, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **64**, 1-31 (2009).

Annexe 3

- ¹ R García and R. Pérez, *Surface Science Reports* **47**, 197-301 (2002).
- ² Thèse intitulée « Influence du diélectrique de grille et de la structure moléculaire du semi conducteur sur les performances de transistors organiques », Deman A.-L., Ecole Centrale de Lyon, 2005.

Annexe 4

- ¹ F.M. Fowkes, *Industrial and Engineering Chemistry* **56**, (1964).
- ² D.K. Owens and R.C. Wendt, *Journal of Applied Polymer Science* **13**, 1741-1747 (1969).
- ³ M.Ternisien : Contribution à l'étude des transistors à effet de champ organiques : Effet de la fonctionnalisation du diélectrique de grille par des Monocouches Auto-Assemblées, Thèse de l'université de Lille, 2008.